

Tartu Ülikool

Loodu- ja tehnoloogiateaduskond

Materjaliteaduse instituut

Keemia instituut

Freddy Kukk

**KÕRGTEMPERATUURNE CO<sub>2</sub> JA H<sub>2</sub>O ELEKTROLÜÜS  
Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> ELEKTROODIDEL**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: vanemteadur Gunnar Nurk

Ph.D. Kadi Tamm

Tartu 2014

# Sisukord

1 Sissejuhatus .....	4
2 Kirjanduse ülevaade .....	6
2.1 Elektrolüüsi mehhanism .....	6
2.1.1 Temperatuuri mõju elektrolüüsile .....	7
2.1.2 Elektrodipotentsiaali mõju elektrolüüsile .....	8
2.1.3 Gaasi koostise ning rõhu mõju elektrolüüsile .....	10
2.2 Tahkeoksiidse elektrolüüsielemendi ehitus .....	10
2.2.1 Elektrolüüt .....	10
2.2.2 Anood .....	12
2.2.3 Katood .....	12
2.3 Elektrolüüsielemendi valmistamismeetodite ülevaade .....	13
2.3.1 Lintvalu meetod .....	13
2.3.2 Siiditrüki meetod .....	15
2.3.3 Termiline töötlus .....	16
2.4 Elektrokeemilised analüüsimeetodid .....	17
2.4.1 Tsükliline voltamperomeetria .....	17
2.4.2 Impedantsspektroskoopia .....	18
3 Eksperiment .....	21
3.1 Ühikraku valmistamine .....	21
3.1.1 Lintvalu pasta valmistamine .....	22
3.1.2 Siiditrükis kasutatud pastade ülevaade .....	22
3.1.3 Mehaaniline ja termiline töötlus .....	23
3.2 Ühikraku elektrokeemiline karakteriseerimine .....	23
4 Tulemuste analüüs ja arutelu .....	25
4.1 Elektrokeemilise ühikraku valmistamine ja struktuuranalüüs .....	25
4.1.1 Katoodi ja Elektrolüüdi koospaagutus .....	25
4.1.2 Käesolevas töös valmistatud elementide SEM analüüs .....	27
4.2 Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemuste analüüs ja arutelu .....	28
4.2.1 Temperatuurisõltuvus .....	28
4.2.2 Potentsiaalisõltuvus .....	28
4.2.3 Vee osarõhu mõju .....	29
4.2.4 Hapniku osarõhu mõju O <sub>2</sub> elektroodil .....	30

4.2.5 Süsihappegaasi osarõhu mõju .....	30
4.2.6 Elektrolüütikandva ja elektrootkandva ühikraku võrdlus.....	30
5 Kokkuvõte .....	33
6 Tänuavaldused.....	34
7 Kirjandus .....	35
8 Summary .....	37
9 Lisad .....	38
9.1 Joonised.....	38
9.2 Tabelid.....	57

# 1 Sissejuhatus

Keskkonna saastumine, globaalne soojenemine, taastumatute ressursside ammendumine jms on ajendanud inimkonda otsima alternatiive fossiilsetel kütustel põhinevatele energiatootmislahendustele. Üks loodussõbralikematest neist on taastuvenergeetika. Taastuvenergeetika hõlmab endas mitmeid erinevaid energiatootmis- ja salvestusviise, ulatudes biomassi kasvatamisest, kogumisest ja töötlemisest, päikesevalguse kontsentreerimisseadmete ja päikeseplatadeideni ning geotermaal- ja tuuleenergiani. Püütakse vähendada ka heitgaaside hulka ning saasteainete ja kasvuhoonegaaside osakaalu nendes, suurendades seadmete efektiivsust ja võttes kasutusele puhtamaid kütuseid. Heitgaasivaba kütusena on populaarsust kogunud vesinik [1]. Üks vesiniku populaarsuse põhjustest on päikese- ja tuuleenergia ebastabiilne olemus. Laiemaks päikese ja tuule eksploateerimiseks on vajalik suuremahuliste energiasalvestusseadmete kasutuselevõtt. Üheks potentsiaalseks lahenduseks on jääkenergiast vesiniku või sünteesgaasi süntees ja selle kasutamine tuule või päikesevaesel perioodil.

Kuigi vee elektrolüüsi on põhjalikult uuritud ning ka mitmed madaltemperatuursed tehnoloogiad on kommercialiseeritud, leidub mitmes aspektis veel arengupotentsiaali.

Tahkeoksiidsed elektrolüüsielemendid (TOEE) töötavad kõrgel temperatuuril, mis võimaldab vähendada elektrienergia kulu (kuna aktivatsioonienergiat ületatakse soojusenergia arvelt) ning seeläbi ka toodetava vesiniku hinda. Kui elektrolüüsiks kasutada elektri ja vee või mõne tööstusprotsessi jääksoojust, on tahkeoksiidsete elektrolüüsielementide võime vesinikku sünteesida palju efektiivsem kui tavalistel madaltemperatuursetel elektrolüüseritel [2].

Kuna tahkeoksiidsed elektrolüüsielemendid on võimelised lagundama nii CO<sub>2</sub> kui vett, on neid võimalik kasutada vee ja süsihappegaasi kaaselektrolüüsil. Selles protsessis taaskasutatakse energiaringluses olev CO<sub>2</sub>, mis muidu paisataks õhku heitgaasina, ning tekkivat sünteesgaasi (CO + H<sub>2</sub>) saab kasutada kütuse tootmiseks Fischer-Tropschi protsessiga. Kuna elektrolüüsil tekib ka puhast hapnikku, oleks tahkeoksiidseid elemente võimalik ka kasutada näiteks tuumaallveelaevades, kus tänu tuumareaktorile on elektrit, soojust, liigset süsihappegaasi ning vajadus hapniku järele.

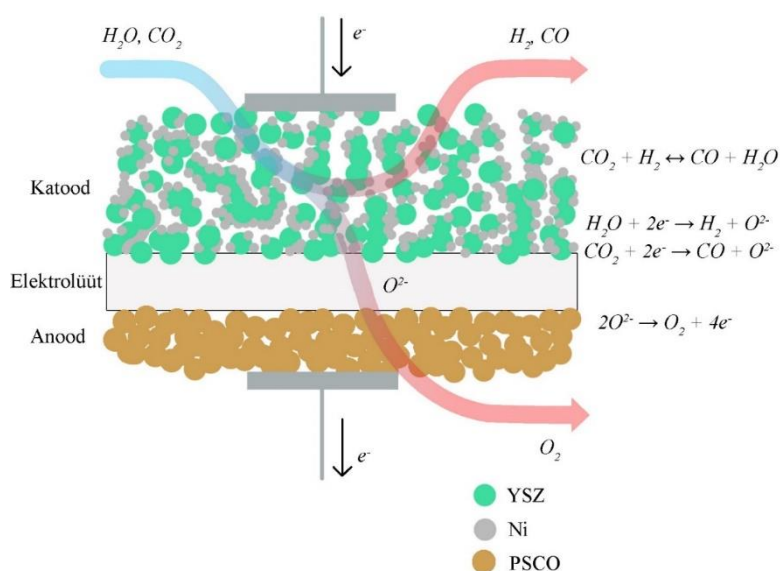
Tahkeoksiidsete elementide kommersiaalne tootmine pole praegu kasulik liiga kõrge hinna tõttu. Seetõttu otsitakse odavamaid ja efektiivsemaid materjale ning üritatakse saavutada lihtsamaid tootmisviise.

Käesolevas töös keskendutakse  $\text{Ni-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  vahekihti sisaldava katoodtoetatud keraamilise elektrolüüsielemendi valmistamisele ja elektrokeemilisele karakteriseerimisele auru ja süsihappegaasi elektrolüüsil ning kaaselektrolüüsil. Saadud tulemusi võrreldakse elektrolüüt kandva  $\text{Ni-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  katoodiga süsteemi omadustega. Töö käigus valmistatud elektrokeemilist reaktorit karakteriseeritakse elektrokeemiliste meetoditega ja struktuuranalüüsiga. Analüüsitakse määratud karakteristikute omavahelisi seoseid.

## 2 Kirjanduse ülevaade

### 2.1 Elektrolüüsi mehhanism

Kaaselektrolüüsis viiakse katoodile veeaur ning süsihappegaas, mis pärast adsorbeerumist redutseeritakse (I ja II). Tekkiv CO ja H<sub>2</sub> juhitakse eemale ning tekkinud vabad O<sup>2-</sup> ioonid liiguvad läbi oksiidioonjuhtmembraani anoodi poole, kus nad oksüdeeritakse O<sub>2</sub>-ks (III) ning väljastatakse. Lihtsustatud versioon mehhanismist on illustreeritud Skeemis 1 [3].



Skeem 1: läbilõike elektrolüüserist koos põhiliste reaktsioonivõrranditega.

Elektrolüüsireaktsiooni käigus muutub gaasisegu koostis, mis olenevalt süsteemi sisestatud gaasi koostisest ja asukohast katoodil, kutsub esile kas päri või vastassuunalise vesi-gaasi nihkereaktsiooni (IV) [4].



Elektrolüüsireaktsiooni jaoks vajaminev energia on arvutatav Gibbsi energia valemiga (V), kus  $\Delta G$  iseloomustab vajaminevat elektrilist energiat ning  $T\Delta S$  soojuslikku energiat. Reaktsiooni energia elektrilise osa seos elektrolüüseri elektrodidevahelise potentsiaaliga on antud valemis VI ning reaktsioonipotentsiaal ise arvutatakse Nernsti võrrandi abil (VII ja VIII).

Valemist V on näha, et suurendades süsteemi töötemperatuuri, väheneb elektrienergia vajadus ning suureneb kasutatava soojusenergia hulk. Vastavat seost on näidatud Joonisel 1 lisas.

Kuna soojust võib saada mõne muu protsessi abil (näiteks tuumareaktori jahutussüsteemist) ning elektrienergia on kallim, siis on kasulikum töötada kõrgematel temperatuuridel [5, 6].

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (\text{V})$$

$$\Delta G = nFE \quad (\text{VI})$$

$$E_{H_2} = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{P_{H_2}^I \cdot (P_{O_2}^I)^{1/2}}{P_{H_2O}^I} \right] \quad (\text{VII})$$

$$E_{CO} = E_{CO}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{P_{CO}^I \cdot (P_{O_2}^I)^{1/2}}{P_{CO_2}^I} \right] \quad (\text{VIII})$$

Võrrandites V – VII tähistab  $\Delta H$  elektrolüüsireaktsiooni entalpiat,  $\Delta S$  entroopiamuutust reaktsiooni käigus,  $T$  absoluutset temperatuuri,  $\Delta G$  elektrolüüsireaktsiooni vabaenergiat,  $F$  Faraday arvu,  $E$  tasakaalulist pinget,  $P$  antud komponendi osarõhku toitegaasis, ning  $R$  universaalset gaasikonstanti.

Nikli olemasolu tõttu toimub katoodil ka metaani süntees (IX). Kuigi nikkel toimib selle reaktsiooni suhtes katalüsaatorina, ei ole metanatsioonireaktsioon elektrolüüseri süsteemis soodustatud. Seetõttu on metanatsioonireaktsioon väikese kiiruse ja ulatusega. [4, 7].



### 2.1.1 Temperatuuri mõju elektrolüüsile

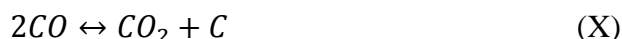
Tahkeoksiidsete elektrolüüsielementidega töötatakse temperatuuridel 700-1000 kraadi Celsiuse järgi. Kõrged töötemperatuurid seavad piiranguid nii konstruktsiooni- kui ka elektrokeemiliselt aktiivsete materjalide valikule. Lisaks piirangutele kaasnevad kõrge töötemperatuuriga ka head omadused – paranevad oksiidsete materjalide juhtivusomadused ja suureneb elektrolüüsisüsteemi aktiivsus ja tootlus [2, 6].

Kõrge temperatuur e. temperatuuriaktivatsioon aitab kaasa elektrolüüsimisele, suurendades elektrilist kasutegurit. Temperatuuri kasvades vähenevad elektrodireaktsiooni aktivatsiooni ülepinge ning oksiidiooni liikumise aktivatsiooni ülepinge elektrolüüdis, mistõttu suureneb voolutihedus. See omakorda suurendab süsteemi vee ning süsihappegaasi elektrolüüsi. Lisaks suureneb temperatuuriga difusioonikiirus ja adsorbtsiooni-/desorbtsioonikiirus, mis muudavad reaktsioonitsentrid lähteainetele kättesaadavamaks ja väheneb kontsentratsioonipolarisatsiooni

osakaal. Kuna lähteained liiguvad kõrgetel temperatuuridel kiiremini, siis on võimalik, et toimub ajas rohkem reaktsiooniakte. Kõik mainitud muutused toovad kaasa elementi läbiva elektrivoolu suurenemise [6 – 8].

Katoodil toimuv protsess annab algmaterjali nii vesi-gaasi nihkereaktsioonile (IV) kui ka sama reaktsiooni pöördreaktsioonile. Esimene nendest toimub põhiliselt elektrolüüdi ja elektroodi piirpinnal lähedal, kus on suurem CO osakaal, kuid elektroodi välispinnal, kus esineb rohkem CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>, toimub vesi-gaasi nihkereaktsiooni pöördreaktsioon. Vesi-gaasi nihkereaktsiooni pöördreaktsioon on oluline CO kontsentratsiooni suurendaja, andes 600 °C juures isegi kuni 25% tekkivast CO-st. Vesi-gaasi nihkereaktsioon kiireneb temperatuuri tõustes CO tekkimise suunas, kuid võib muuta oma suunda elektroodi pinnal CO osakaalu suurenedes, vähendades kokkuvõttes CO saadust [6].

Kõrgem temperatuur leevendab ka elemendi süsiniku sadenemisest tingitud degradeerumise riski. Neutraalse süsiniku sadestumist katoodi pinnale iseloomustab Boudouard'i reaktsioon, mis on eksotermilise olemusega. Vastavalt Le'Chatelier' printsiibile nihkub seetõttu temperatuuri tõstes reaktsiooni tasakaal vasakule [7].



### 2.1.2 Elektroodipotentsiaali mõju elektrolüüsile

Mudelettekujutuse järgi toimuvad reaktsioonid adsorbeerunud lähteainete vahel kolme faasi puutejoonel, kus puutuvad kokku nikkel, GDC ning gaasifaas. Tulenevalt GDC mõningatest elektronjuhtomadustest redutseerivas atmosfääris leiavad osad reaktsiooniaktid ilmselt aset ka GDC pinnal. Et elektrolüüsireaktsioon toimuda saaks, peab elektroodidele rakendama pinge, mis peab olema suurem, kui reaktsioonide aktiveerimise jaoks vaja läheb. Rakendatav pinge (V) sisaldab endas reaktsioonide tasakaalulist potentsiaali (E), mõlema elektroodi aktiveerimise ülepinge ning oomilist ülepinge ( $\eta_{oom}$ ), nagu näha valemis (XI), kus  $\eta_{act,a}$  ja  $\eta_{act,k}$  on vastavalt anoodi ja katoodi aktivatsiooni ülepinge [6].

$$V = E + \eta_{act,a} + \eta_{act,k} + \eta_{oom} \quad (XI)$$

Aktivatsiooni ülepinge iseloomustab elektroodide elektrookeemilist aktiivsust. TOEE-de ülepinge ja summaarse voolutiheduse omavaheliste seoste iseloomustamiseks kasutatakse laialdaselt Butler-Volmeri valemit. Butler-Volmeri valemi kohaselt sõltub voolutihedus ülepingest eksponentsiaalselt, kuid eksperimentide kohaselt on tegelik sõltuvus peaaegu lineaarne, mis tuleneb ioonjuhi oomilisest takistusest[6].



Oomiline ülepinge iseloomustab voolukollektorite ja elektrolüüdi takistusest tekkivat soojuslikku kadu. Kõige suurem takistuslik komponent süsteemis peaks tulema elektrolüüdist ning olema otseselt seotud elektrolüüdi paksusega [6].

$$i = i_0 \left( e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right) \quad (\text{XII})$$

$$k_f = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_f(E_e)}{RT}} e^{\frac{\alpha F E}{RT}} \quad (\text{XIII})$$

$$k_b = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_b(E_e)}{RT}} e^{\frac{(1-\alpha) F E}{RT}} \quad (\text{XIV})$$

Vastavalt Butler-Volmeri võrrandile (XII) suureneb koos potentsiaali (ja sellega ülepinge) suurendamisega süsteemi läbiv vool. Butler-Volmeri valemis esinev  $i$  vastab süsteemi voolutugevusele,  $i_0$  vahetusvoolule,  $\alpha$  laenguülekandekoefitsiendile,  $F$  Faraday arvule,  $R$  universaalsele gaasikonstandile,  $T$  absoluutsele temperatuurile ning  $\eta$  ülepingele. Ülepinge võrdub avatud ahela potentsiaali  $E_e$  ja rakendatud potentsiaali  $E$  vahega. Tekkiv voolu tõus tuleneb summaarse reaktsioonikiiruse suurenemisest, mida iseloomustavad valemid XIII ja XIV, kus  $k$  on reaktsiooni kiiruskonstant,  $k_B$  on Boltzmanni konstant,  $h$  on Plancki konstant,  $\Delta G$  on Gibbsi energia ning indeksid  $f$  ja  $b$  on vastavalt *forward* ja *backward*, tähistades päri- ja vastassuunalist reaktsiooni. Pinge suurendamisega saab summaarset reaktsioonikiirust suurendada kuni difusiooni- või adsorptsiooni-/desorptsioonikiiruseni, misjärel dikteerib reaktsioonikiiruse aine võime jõuda reaktsioonitsentriteni, seal adsorbeeruda ja sealt desorbeeruda ning eemalduda [7, 8, 9].

Potentsiaali tõstmine suurendab adsorbeerunud CO kontsentratsiooni, mis omakorda suurendab Bouduard reaktsiooni (X) tõttu elektrolüüdi pinnal sadestuva C kogust. Kõrgem potentsiaal suurendab ka võimalust CO otseseks lagunemiseks (XV). Seetõttu kaasneb suure potentsiaaliga katoodi kiirem saastumine neutraalse süsinikuga [7, 10].



Kõrgetel elektroodi polarisatsioonidel töötamisel on täheldatud ka suuremat CO kontsentratsiooni elektroodi ja elektrolüüdi ühisel pinnal, kui elektroodi välisel pinnal. Selline käitumine viitab vesi-gaasi nihkereaktsiooni töötamisele positiivses suunas. On ilmne, et vesi-gaasi nihkereaktsioon aitab kaasa CO tekkele madalamatel potentsiaalidel ning vähendab CO hulka suurematel potentsiaalidel [6].

### 2.1.3 Gaasi koostise ning rõhu mõju elektrolüüsile

Valemitest VII ja VIII nähtub, et elektrolüüsiks vajalik potentsiaal on otseselt seotud ka gaasikoostisega. Kuna vesiniku standardpotentsiaal on võrreldes CO omaga väiksem ( $E_{H_2}^0 \approx 1,11 \text{ V}$  ja  $E_{CO}^0 \approx 1,2 \text{ V}$  600 kraadi juures), on Nernsti võrrandi järgi ka vee elektrolüüsiks vajalik potentsiaal väiksem. Seetõttu suureneb vee osakaalu suurendamisega ka elektrolüüsi tootlus. Vee suurema osarõhu mõju on täheldatav ka impedantsspektritel, kus on märgata, et vee elektrolüüsil on väiksem impedants kui CO<sub>2</sub> elektrolüüsil [3, 4].

Saaduste koostist mõjutab märkimisväärselt ka vesi-gaasi nihkereaktsioon (IV). Suure vee osakaalu korral on vesi-gaasi nihkereaktsioon kallutatud positiivses suunas ning suure süsihappegaasi osakaalu korral negatiivses ehk CO tekke suunas, vastavalt Le Chatelier' printsiibile. Eelmises lõigus kirjeldatud elektrolüüsi tootluse kasv suurema vee osarõhu toimel peaks suurendama nii vesiniku kui ka vingugaasi teket. Sellegipoolest on vesi-gaasi nihkereaktsiooni tõttu lõppsaadustes vingugaasi palju vähem, kui elektrokeemiliselt tekkis [4].

Gaasi koostisest sõltub ka süsiniku sadenemine vesinikelektroodile ja sellega kaasnev elektroodi aktiivsuse langus. Kuna CO<sub>2</sub> on ainuke lähteaine, mis sisaldab süsinikku, võib järeldada, et neutraalse süsiniku teke on seotud CO<sub>2</sub> osakaaluga lähteainetes. On täheldatud ka seda, et H<sub>2</sub> lisamine CO<sub>2</sub> elektrolüüsimisele aitab kaasa süsiniku sadestumisele. Selline seos on ilmselt tingitud vesi-gaasi nihkereaktsioonist (IV). Vesiniku lisamine nihutab vesi-gaasi nihkereaktsiooni CO tekke suunas, mille tulemusel nihkub Bouduard' reaktsioon (X) süsiniku tekke suunas ja CO lagunemise reaktsioon (XV) süsiniku tekke suunas. [2, 7].

## 2.2 Tahkeoksiidse elektrolüüsielemendi ehitus

### 2.2.1 Elektrolüüt

Elektrolüüdi ülesanne on käituda ioonsillana katoodi ja anoodi vahel, olles samas elektronide suhtes mittejuht. Selleks, et oma tööd hästi teha, peab elektrolüüt olema kõrgetel temperatuuridel heaioonjuht, halb elektronjuht, gaasitihe, suurte hapniku osarõhu muutuste suhtes termodünaamiliselt stabiilne ning anoodi ja katoodi suhtes keemiliselt passiivne. Kuna elemendi oomiline ülepinge sõltub märkimisväärselt elektrolüüdi paksusest, peab elektrolüüt olema õhuke ja seejuures gaasikindel. Lisaks peab elektrolüüdi soojuspaisuvus olema võimalikult sarnane elektroodide ja muude süsteemi komponentide soojuspaisuvusega [6, 11].

Elektrolüüdiioonjuhtivus põhineb oksiidioonide liikumisel kristallvõres. Selline liikumine toimub tänu soojusenergia abil toimuvale oksiidioonide hüppamisele ühest kristallvõresõlmest teise. Selleks, et selline hüpe toimuks, peab kristallvõres olema sobivaid vabu võresõlmi. Samal ajal peab migratsiooni aktivatsioonienergia olema väike (ligikaudu 1 eV). Kristallstruktuurid, kus toimub oksiidioonide migreerumine, on näiteks  $\text{ZrO}_2$ -l,  $\text{CeO}_2$ -l ja  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -l baseeruvad fluoriitse struktuuriga oksiidid või  $\text{LaGaO}_3$ -l baseeruvad perovskiidid [11].

Oksiidioonjuhina töötavatest oksiididest vähesed sobivad kõrgtemperatuursete elektrokeemiliste rakkude elektrolüütideks, kuna nõuded materjalile on suured. Enim kasutatakse stabiliseeritud fluoriitse struktuuriga tsirkooniumoksiidi. Eriti populaarne on  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$  (YSZ,  $X=0,03-0,08$ ) tänu selle materjali heale ioonjuhtivusele ning keemilisele ja mehaanilisele stabiilsusele. Lisaks ütriumile kasutatakse dopantidena, näiteks Sc, Yb ja Gd ning dopeeritava oksiidina ka  $\text{CeO}_2$  [12, 13].

$\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{2-\delta}$  (ScSZ) on üks parimaid oksiidioonjuhte, mistõttu on see materjal võimeline töötama suhteliselt madalal temperatuuril (600-800 °C võrreldes 1000 °C). ScSZ hea oksiidioonjuhtivus on aga raskesti saavutatav omadus. Selleks, et  $\text{ZrO}_2$  kuubilist võre täielikult stabiliseerida, on vaja umbes 8-9 moolprotsenti  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Koostised, kus skandiumoksiidi sisaldus on väiksem kui 6-7 mol%, esineb koos vajaliku fluoriitse faasiga ka monokliinset tsirkooniumoksiidi. Kui  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sisaldus ületab 8 mol%, võib leida struktuuris romboeedrilist faasi, mis on halva juhtivusega. Õige skandiumoksiidi sisalduse vahemik on ka funktsioon temperatuurist, olles näiteks 9-15 mol% temperatuuril 1200 °C. Erinevate valmistusmeetoditega on saavutatud ka erinevaid kristallvõre koostisi [11, 12].

Võrreldes YSZ-ga võib ScSZ parem juhtivus tuleneda dopandi suurusest.  $\text{Sc}^{3+}$  ioonid on suuruselt lähemal  $\text{Zr}^{4+}$  ionidele kui  $\text{Y}^{3+}$  ioonid, mistõttu on  $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{2-\delta}$  korral on kristallvõre moonutus väiksem, migratsiooni aktivatsioonienergia väiksem ja oksiidioonide liikuvus suurem. Samas on seoseentalpia oksiidioonide vakantside ning dopandi kationide vahel suurem väikese ioonraadiusega dopantide korral, mistõttu madalatel temperatuuridel (<500 °C) on dopandi suuruse efekt vastupidine. Seetõttu on ScSZ juhtivus madalatel temperatuuridel sama suur või isegi halvem kui YSZ juhtivus [11].

Tsirkooniumoksiidsetes elektrolüütides on täheldatud ioonjuhtivuse vähenemist kõrgel temperatuuril pika töötamise jooksul. Sellist nähtust kutsutakse elektrolüüdi vananemiseks. Näiteks vähenes 1000 °C juures 1000 tundi lõõmutatud 8 mol% ScSZ elektrolüüdi ioonjuhtivus 0,13 S/cm-st 0,012 S/cm-ni (mõõdetud 800 °C juures). Osade seletuste järgi ei ole 8 mol%

koostisega ScSZ üldse kuubiline vaid omab tetragonaalset sümmeetriat, mida kutsutakse  $t'$ -faasiks. Dopantide poolest rikas  $t'$ -faas on hea ioonjuhtivusega ning metastabiilne, jagunedes kõrgel temperatuuril (800–1200 °C) dopandirikkaks kuubiliseks faasiks ning dopandivaeseks tetragonaalseks faasiks. On leitud, et vananemist saab aeglustada kõrgema dopandi osakaaluga ja mõnede lisaainetega, näiteks nagu  $\text{In}_2\text{O}_3$  8YSZ või ScSZ maatriksis [11].

### 2.2.2 Anood

Anoodi ülesanne elektrolüüsielemendis on oksiidioonide oksüdeerimine hapnikuks. Anood peab olema hea elektronjuht, oksiidioonide oksüdeerumise suhtes katalüütiliste omadustega ning sobima nii keemiliselt kui termomehhaaniliselt kokku teiste elektrolüüsielemendi komponentidega. Algselt kasutati sama ehitusega membraanreaktorites hapnikelektroodina plaatina, kuid see on liiga kallis. Enimkasutatud elektrolüüseri anoodimaterjal on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}\text{-Zr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{2-\delta}$  (LSM-YSZ) poorne komposiit. Häid tulemusi on saadud ka muude materjalidega, näiteks  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF) ja  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC), mis on näidanud häid ioonjuhtomadusi ning katalüütilisi omadusi oksiidioonide oksüdeerimisel [12, 13].

LSC on LSM anoodidega võrreldes suurema katalüütiliste aktiivsusega. LSC juhib hästi nii elektrone kui ka oksiidioone, võimaldades reaktsioonil toimuda kogu elektroodi pinnal, tagades sellega suurema summaarse aktiivsuse. Temperatuuridel alla 900 °C ei reageeri koobalt(III)oksiidid ka elektrolüüdis sisalduvate tsirkonaatidega, mistõttu on madalamatel töötemperatuuridel kasulikum kasutada koobaltoksiide. Kahjuks on LSC ajaline stabiilsus keskpärane ning suur soojuspaisuvuse tõttu ei sobi LSC väga hästi kokku teiste materjalidega süsteemis. Kõrgematel temperatuuridel moodustab LSC ja LSF faasides sisalduv strontsium tsirkonaadiga reageerides soovimatuid halva juhtivusega faase. Selliste faaside teke on vältitav, kasutades elektrolüüdi ja anoodi vahel tseeriumoksiidil baseeruvat vahekihti ehk keemilist barjääri. Koobaltiidses anoodis on lantaani asemel kasutatud ka praseodüümi, mis vähendab oksüdeerimisreaktsiooni aktivatsiooni ülepinget.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  on ortorombilise perovskiitse struktuuriga materjal, millel on väga hea elektrijuhtivus, kuid puudusena ka suur soojuspaisumistegur [5, 11, 13, 14].

### 2.2.3 Katood

Katoodi ülesanne tahkeoksiidses elektrolüüsielemendis on elektrolüüsitavate ainete redutseerimine. Katood peab olema hea elektronjuht ning katalüütiliste omadustega vee ja süsihappegaasi elektrolüüsi suhtes, olles samal ajal elektrolüüseri teiste komponentide suhtes

keemiliselt passiivne ning sarnase termilise paisumisteguriga. Samal ajal peab katoodimaterjal olema keemiliselt ja termiliselt stabiilne katoodi tootmis- ja töötingimustes. Katoodkandvate elektrolüüsirakkude korral peab katood olema ka piisava mehhaanilise tugevuse ja paindlikkusega [11, 12, 13].

Katoodimaterjalina kasutatakse tavaliselt poorset keraamilist või metallkeraamilist komposiiti, mis oma suure eripinna tõttu võimalavad suurt elektroodi aktiivsust ja efektiivsust. Populaarseim katoodimaterjal kõrgtemperatuursetes elektrolüüserites on  $\text{Ni-Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$  (Ni-YSZ), kuid testitud on ka titaan- ja tseeriumoksiidseid materjale. Poorses Ni-YSZ metallkeraamilises komposiidis olev metalliline nikkel annab katoodile elektronjuhtivuse ja väga head katalüütilised omadused ning keraamiline YSZ vähendab soojuspaisumistegurit, takistab nikli agregaatide moodustumist ning annab elektroodileioonjuhtivuse, suurendades reaktsioonitsentrite arvu.  $\text{Ni-Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (Ni-GDC) on üks alternatiivsetest katoodimaterjalidest, millel on küll paremad katalüütilised omadused, kuid mis degradeerub töötades kiiremini [11, 12, 13].

Elektrolüüsireaktori aktiivsust võib suurendada ka teatud lisandite abil. Näiteks P. Kim-Lohsoontorn ja J. Pae [2] leidsid, et Ni/Ru-GDC koostisega anood võimaldab suuremat aktiivsust kui Ni-YSZ ja Ni-GDC. Leiti, et ruteniumi lisamine suurendas ka vesi-gaasi nihkereaktsiooni (IV) aktiivsust [2].

Töötamise käigus toimub katoodimaterjalis morfoloogilisi muutusi, mis toovad kaasa degradeerumise. Pikaajalise töötamise käigus on märgatud nikli osakeste rekristalliseerumist. Nikli osakeste kasvamise vähendab kolme faasi puutepunktide kogupikkust, vähendades niimoodi reaktsioonitsentrite arvu ning sellega voolutihedust ja aktiivsust. On leitud, et muutusi võib toimuda ka ioonjuhtivuses. Näiteks võib nikkel soosida YSZ muutumist kuubilisest struktuurist tetragonaalseks, mis toob kaasa ioonjuhtivuse vähenemise [14].

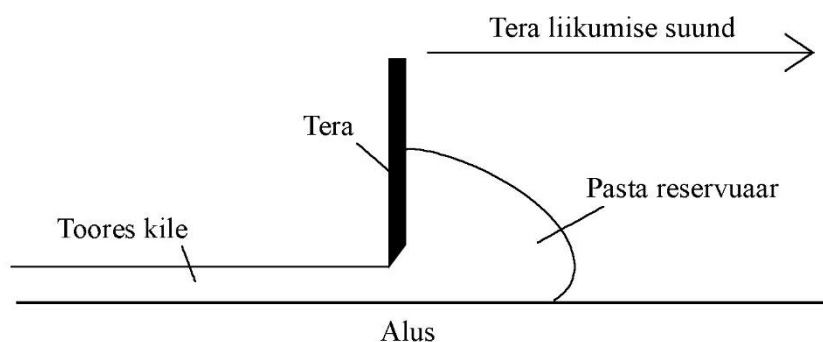
## **2.3 Elektrolüüsielemendi valmistamismeetodite ülevaade**

### **2.3.1 Lintvalu meetod**

Lintvalu on 40ndatel välja töödatud meetod keraamiliste materjalide vormimiseks. Meetodi autorid olid G. N. Howatt, R. G. Breckenridge ja J. M. Brownlow, kes lootsid sellega luua õhukesi keraamilisi kihte kondensaatorite jaoks. Meetod muutus väga efektiivseks, kui American Lava Corporation täiustas meetodit. Keraamilist materjali sisaldav pasta valati

polümeerkilele ja kuivatati, saavutades niimoodi kile, mida saab kokku rullida. Selliselt on võimalik teostada pidevat lintvalu, tehes võimalikuks liinitootmise [15].

Lintvalu on hea viis nii õhukeste kui ka paksude keraamiliste kilede vormimiseks paksusvahemikus 5-3000  $\mu\text{m}$ -ni. Meetodi põhimõte on lihtne: kandva aluse peale viiakse keraamilist materjali sisaldav pasta, mis tõmmatakse teraga ühtlaseks kihiks (Skeem 2). Saadud kihi kuivades tekib plastne kile, mida saab lõigata vajaliku pinnalaotusega objektideks ja siis termiliselt töödelda [15].



Skeem 2: Lintvalu meetodi põhimõtteline skeem.

Kõige keerulisem osa lintvalu teostamise juures on õigete omadustega pasta valmistamine. Lintvalu pasta tegemiseks segatakse kokku keraamilise materjali komponendid (näiteks NiO ja GDC), solventide, sideainete, plastifikaatorite ja dispersantidega [13].

Pasta retsepti väljatöötamise juures on väga suur roll pulbri omadustel. Kaks tähtsamat omadust on pulbri eripind ning tihedus. Eripind iseloomustab seda keraamilise materjali osa, mis interakteerub lisatava orgaanilise pindaktiivse ainega ja seetõttu dikteerib suurelt osalt ülejäänud komponentide osakaalud pastas. Eripind on seotud ka osakeste suuruse ja pinna struktuuriga ning määrab paagutustemperatuuri ja lõppsaaduse tiheduse. Keraamilise faasi tihedust peab arvestama dispersandi valimisel, et raskemad osakesed suspensioonis püsiks [15].

Solventide ülesanne on kõiki aineid lahustada ja moodustada homogeenne pasta. Õige solventide valik tagab ka hiljem kile ühtlase kuivamise. Solvent või solventsegu komponendid peavad valatud lindi sees olema võimalised liikuma pinnakihi peale kiiresti, et ära hoida nõ „naha“ moodustumist. Kui seda ei ole võimalik teha ainult solventide abil, kasutatakse ka nn homogeniseerijana tsükloheksanooni, mis aitab hoida pinnakihti vedelana [15].

Dispersandi ülesanne on hoida ära osakeste aglomereerumine ning tagada, et osakesed oleksid segus homogeense suspensioonina. Dispersant peab ümbritsema üksikuid keraamilise aine osakesi ning hoidma neid teineteisest lahus. Osakestevaheline vedel kiht, mis tekib tänu dispersandile, vähendab viskoossust. Dispersandi võime vähendada viskoossust vähendab ka vajaliku solvendi kogust, kiirendades kuivamist ja vähendades kuivamisest tulenevat kokkutõmmet. Keraamilise pulbri disperseeritus on tähtis ka sideaine lisamisel, sest aglomereerunud ja disperseerumata osakesed jäävad sideaine lisamisel soovimatutesse aglomeraatidesse protsessi lõpuni [15].

Sideaine toimib pärast kuivamist maatriksina, mis kogu kile koos hoiab. Sideaine koguse ja tüübiga määratakse osaliselt lähtekile omadused ja töötlemisviisid, mida kile suudab vastu pidada. Puhta sideaine kasutamisel muutub kile tavaliselt suhteliselt kõvaks ja hapraks, mistõttu lisatakse juurde plastifikaatoreid. Plastifikaatorid võimaldavad kuivanud kilel painduda ilma purunemata, võimaldades kilet lõigata ja kokku rullida. Plastifikaatoreid jagatakse kaheks põhiliseks tüübiks. Esimest tüüpi plastifikaatorid pehmendavad sideaine maatriksit, muutes selle venivamaks. Teist tüüpi plastifikaatorid vähendavad kilesiseseid hõõrdejõude ja pärsivad kile jäikust suurendavate lisasidemete teket maatriksi polümeerahelate vahel [15].

### **2.3.2 Siiditrüki meetod**

Siiditrüki käigus surutakse pinnale kantav pasta läbi siidvõrgu, mis defineerib kile paksuse ja kujutise pinnal. Siiditrükk on populaarne meetod kunstis, kuid seda kasutatakse edukalt ka keraamiliste materjalide tootmises ja pooljuhtide tööstuses.

Siiditrüki protsessi saab jagada kolmeks: pasta pressimine läbi võresilmade kandjale, liigse pasta eemaldamine võre eemaldamisel ja alusel oleva pasta ühtlustumine ning kuivamine [16].

Siiditrüki pasta on tavaliselt tiksotroopne vedelik, mis käitub tahkisena kuni teatud kriitilise mõjuva jõu väärtuseni, mil see hakkab käituma vedelikuna. Siiditrüki pasta komponendid on keraamiline pulber, sideaine, dispersant ja solvent. Solvent peab olema võimeline lahustama kõiki komponente. Dispersandi ülesanne on hoida kõik keraamilise aine osakesed üksteisest eraldatuna, tagades kogu lahuse homogeensuse. Sideaine moodustab keraamiliste osakeste vahele maatriksi, dikteerides pasta reoloogilised omadused [16].

### 2.3.3 Termiline töötlus

Termiline töötlus ehk termotöötlus on keraamilise materjali vormimise viimaseks etapiks. Termotöötluste käigus lendub objektist kogu solvent, põletatakse välja orgaanilised ained ning paagutatakse keraamilised osakesed ühtseks tihedaks või soovi korral poorseks objektiks [17].

Paagutusprotsess toimub tänu pinnaenergia vähenemisele osakeste kokkukasvamisel ehk pinna vähenemisel. Paakumine seisneb katioonide difusioonis mööda terakeste pinda kuid vähesel määral ka läbi gaasifaasi. Difusiooni protsessi kiirendab ning lihtsustab osakestes olevad kristallidislokatsioonid. Difusiooni käigus toimub esialgu naaberosakeste vahel nn „pudelikaela“ tekkimine. Seejärel toimub osakestevaheliste ala täiendav täitmine, mis muudab tiheduse 90-95%-ni. Viimase etapina toimub terade kasvamine teiste osakeste arvelt [17].

Termotöötlus võib mõningatel juhtudel olla võrdlemisi keeruline ja mitme-etapiline protsess. Termotöötlus koosneb enamasti järgnevatest etappidest: solvendi aurustamine, sideaine oksüdatiivne lagundamine, paagutusele eelnev särdamine, et vabaneda kogu süsinikmaterjalist keraamilises maatriksis, suhteliselt kiire paagutustemperatuurini kuumutamine, isothermiline paagutamine ja toatemperatuurini jahutamine. [18]

Kile oksüdatiivse lagundamise käigus lenduvad kilest viimased kergemad komponendid ja põleb välja enamus orgaanilisi aineid. Temperatuuri tõstmise kiirus selles etapis peab olema aeglane, alla 2 °C/min. Kiire kuumutamise käigus võib toimuda orgaanilise aine keemine või mitteoksüdatiivne termiline lagunemine koos lenduvate laguproduktide intensiivse eraldumisega, mis võib kahjustada struktuuri. Samuti võib liiga kiire mõõtmete muutmine tuua kaasa objekti paindumise või mõrade tekkimise. Tüüpiliselt hoitakse antud etapis objekti 400-500 °C juures [18].

Pärast sideaine põletamist, särdamise käigus, viiakse temperatuur kõrgemale, aga mitte nii kõrgele, et toimuks märgatavat paakumist. Selle etapi jooksul toimub keemiline homogeniseerumine, viimaste süsinikujääkide oksüdeerumine ning võivad toimuda keemilised reaktsioonid keraamilise aine komponentide vahel [18].

Paagutustemperatuurini kuumutamise kiirus sõltub suuresti ahju omadustest ning objekti mõõtmetest. Suurte objektide korral võib temperatuuri tõstmine venida mitmete tundideni, et vältida temperatuurigradiende, mis viiksid objekti murenemiseni. Laboratoorsetes tingimustes olevate väikeste objektide kuumutamisel on täheldatud, et kiirem tõus toob kaasa suurema tihenemise järgmises etapis. Põhjus võib olla selles, et kiirema kuumutamise korral ei jõua



kõige peenemad keraamilise aine osakesed eriti palju suurenda ja isothermilise paagutamise alguses on objektis peenem mikrostruktuur [18].

Isothermilise paagutamise temperatuur valitakse nii, et see oleks võimalikult madal, kuid samas piisavalt kõrge, et toimuks vajalik paakumine mõistliku aja piires. Kõrgem paagutustemperatuur viib küll kiirema tihenemiseni, kuid sellega kiireneb ka keraamilise materjali terakeste suurenemine, mille tõttu võib lõplik tihenemine olla raskendatud [18].

Enne objekti jahutamist lisatakse vahel üks isothermiline etapp. Lõõmutades lõdvendatakse paakumisel tekkinud jäiga maatriksi mehaanilisi pingeid. Selle protsessi käigus võib tekkida sekundaarseid faase või muutuda keemiline koostis objektis [18].

Jahtumiskiirus võib olla väikeste objektide korral suhteliselt suur, kuid peab suurte objektide korral olema aeglane, et vältida temperatuurigradiente, mis põhjustaksid mehaaniliste pingete ja mõrade teket. Jahtumise ajal võib toimuda muutusi koostises või mikrostruktuuris, mistõttu peab selle etapi kiirust täpselt kontrollima. Osades materjalides mõjutab jahtumiskiirus sekundaarsete faaside teket, muutes materjali stöhhiomeetria ja mikrostruktuuri [18].

## **2.4 Elektrokeemilised analüüsimeetodid**

### **2.4.1 Tsükliline voltamperomeetria**

Kontrollitav osa tsüklilist voltamperomeetria teostades on lineaarselt muutuv potentsiaal ning mõõdetakse sellest tulenevat voolutugevuse muutust. Parimaks andmete esitusviisiks peetakse voolutugevuse potentsiaalset sõltuvust [19, 20].

Tsükliline voltamperomeetria võib anda informatsiooni nii elektroodi pinnal toimuvate elektrokeemiliste reaktsioonide kui ka elektroodi struktuursete ning koostise muutuste kohta [20].

Voolutiheduse ( $i$ ) sõltuvust potentsiaalist ( $E$ ) kirjeldab Butler-Volmeri võrrand XII, kus  $i_0$  on vahetusvool, mis vastab voolutihedusele avatud ahela potentsiaali korral,  $\alpha$  on laenguülekandekoeffitsient,  $F$  on Faraday arv,  $R$  on universaalne gaasikontant,  $T$  on absoluutne temperatuur ning  $\eta$  on ülepinge, mis on sisuliselt võrdne potentsiaali  $E$  ja avatud ahela potentsiaali  $E_e$  vahega. Valem on esitatud eeldusel, et adsorbeerunud aine kontsentratsioon ja gaasifaasis oleva aine kontsentratsioon on võrdsed [9].

$$i = i_0 \left( e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right) \quad (\text{XII})$$

Butler-Volmeri valem kirjeldab potentsiaali ja voolutugevuse omavahelist sõltuvust lähtudes reaktsioonikiirusest. Ühe lihtsa elektrokeemilise reaktsiooni kiiruse  $v$  ja selle käigus tekkiva elektronide voo seos on näha sõltuvusest XVI, kus  $v$  tähistab summaarset reaktsioonikiirust,  $v_f$  ja  $v_b$  vastavalt päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirust,  $i$  voolutugevust ning  $F$  Faraday arvu.

$$v = v_f - v_b = \frac{i}{F} \quad (\text{XVI})$$

Kiiruskonstant  $k$  väljendub valemiga XVII, kus  $k_B$  on Boltzmanni konstant,  $h$  on Plancki konstant ja  $\Delta G$  on reaktsiooni Gibbsi energia, mis antud juhul väljendab aktivatsioonienergiat.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (\text{XVII})$$

Kuna elektrokeemiline reaktsioon toimub elektroodidele rakendatud elektrivälja abil, sisaldab Gibbsi energia ka potentsiaalset sõltuvat elektrostaatilise töö osa  $w = -FE$ . Gibbsi energia jaotamisel potentsiaalset sõltuvaks ning potentsiaalset sõltumatuks osaks saab reaktsiooni kiiruskonstandi ümber kijutada valemiks XIII ja XIV. Päri- ja vastassuunalise reaktsiooni erinevat töö osakaalu iseloomustab laenguülekandekoefitsient  $\alpha$ .

$$k_f = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_f(E_e)}{RT}} e^{\frac{\alpha FE}{RT}} \quad (\text{XIII})$$

$$k_b = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_b(E_e)}{RT}} e^{\frac{(1-\alpha)FE}{RT}} \quad (\text{XIV})$$

Rakendades seni toodud valemid seosesse XVI, saab seose XVIII, kus  $O$  on oksüdeerija ning  $R$  on redutseerija ning nurksulud tähistavad vastavalt nende kontsentratsioone.

$$i = F \left( \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_f(E_e)}{RT}} e^{\frac{\alpha FE}{RT}} [O] - \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_b(E_e)}{RT}} e^{\frac{(1-\alpha)FE}{RT}} [R] \right) \quad (\text{XVIII})$$

Kui valemisse tuua tähise  $i_0$ , mis vastab voolutihedusele avatud ahela potentsiaalil, saab ühe tähise alla võtta kogu selle osa, mis ei sõltu rakendatavast potentsiaalst ning valem XVIII võtab Butler-Volmeri valemi kuju XII [9].

## 2.4.2 Impedantsspektroskoopia

Impedantsspektroskoopia on saanud populaarseks meetodiks materialide uurimisel ja arendamisel. See meetod koosneb elektrilisest mõõtmisest, mida saab tänapäevaste võimaluste juures lihtsalt suures mahus teostada ning saadud andmetest on võimalik teha järeldusi mitmete keeruliste omaduste või protsesside kohta. Impedantsspektroskoopia on kasulik nii

empiiriliseks kvaliteedikontrolliks kui ka elektrokeemiliste ja elektroonsete protsesside seletamiseks [21].

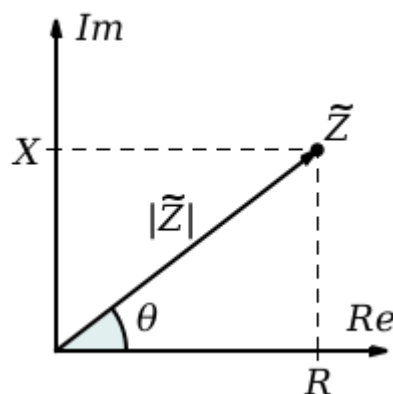
Impedantsspektromeetriat rakendades polariseeritakse analüüsitavat objekti pingega  $v$  (XIX), mis muutub ajas  $t$  sinusoidselt nurksagedusega  $\omega$  ning omab amplituudi  $V_m$ . Signaalina mõõdetakse muutuva pinge tõttu tekkinud voolutugevust  $XX$ .

$$v(t) = V_m \cdot \sin \omega t \quad (\text{XIX})$$

$$i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta) \quad (\text{XX})$$

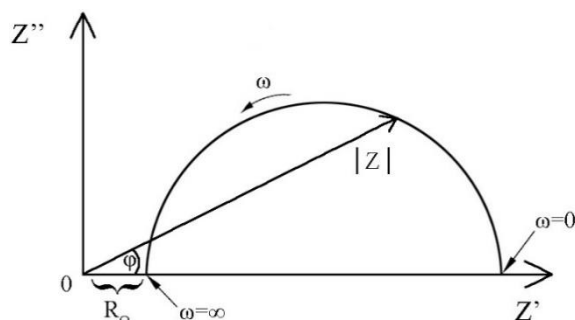
Valemis XX esinev  $\theta$  vastab faasinihkele, mis tekib voolutugevuse ja pinge vahele tingituna uuritava objekti takistusest e. impedantsist. Reaalsetes materjalides võib pinge ja voolutugevuse seos olla väga keeruline, kuid see on lihtsustatav Fourier' teisenduste abil [21].

Fourier' teisendust tehes leiame sagedusest sõltuva impedantsi, mis esineb komplekskujul ja allub Ohm'i seadustele. Saadud impedants koosneb kahte tüüpi takistustest: aktiivtakistus, mis on „tavaline“ takistus, ning reaktiivtakistus, mis tekitab vahelduvvoolu korral voolu ja pinge vahele faasinihke. Reaktiivtakistus jaguneb omakorda mahtuvuslikuks ( $Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C}$ ) ja induktiivtakistuseks ( $Z(\omega) = j\omega L$ ), kus  $j = \sqrt{-1}$ ,  $C$  on mahtuvus,  $L$  on induktiivsus ning  $Z$  on impedants. Objekti oomiline aktiivtakistus moodustab impedantsi reaalsosa ning mahtuvusest ja induktiivsusest tulenev reaktiivtakistus moodustab imaginaarosa, andes seose  $\tilde{Z}(\omega) = Z' + jZ''$  [21].



Skeem 3: Impedantsi vektordiagramm.

Joonestades impedantsi vektordiagrammi, saab sarnase joonise, nagu on näha Skeemil 3. Vektordiagrammi abil saab tuletada koguimpedantsi reaalse ja imaginaarse osakaalud impedantsi suuruse (mooduli) ning faasinihke abil. Lisaks saab vektordiagrammi abil seletada, kas reaktiivosas domineerib mahtuvuslik või induktiivne osa. Kui panna joonisele erinevatel sagedustel mõõdetud impedantsid, saab graafiku, mida kutsutakse Nyquisti graafikuks (Skeem 4). Impedantsi andmete abil on võimalik teatud ulatuses iseloomustada näiteks objekti sisemist struktuuri ja juhtivust ning materjalis toimuvate protsesside kiirust [21].



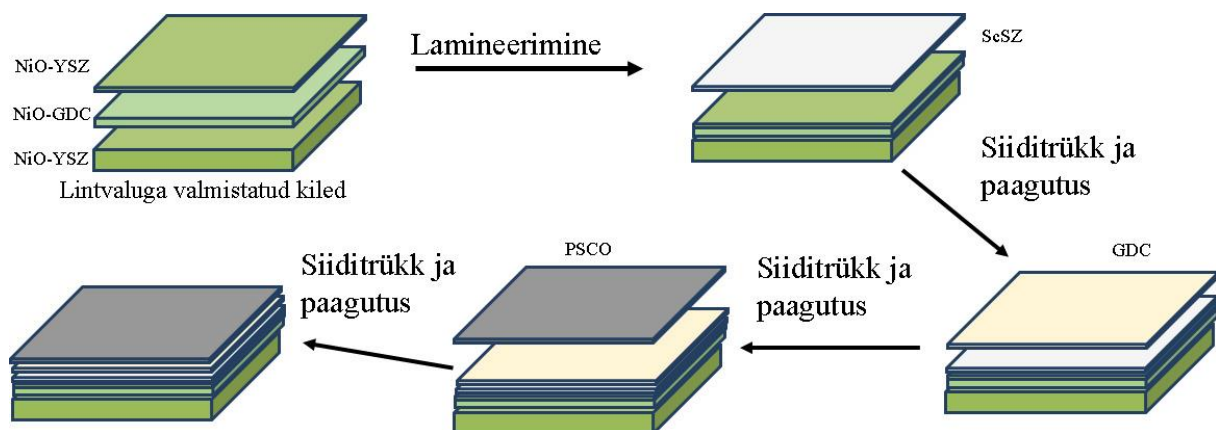
Skeem 4: Näide Nyquisti graafikust.

## 3 Eksperiment

### 3.1 Ühikraku valmistamine

Käesoleva töö üheks eesmärgiks oli katoodkandva  $\text{Ni-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  vahekihiga elektrolüüsielemendi valmistamine. Valmistatud ühikrakku karakteriseeriti elektrokeemiliste mõõtmiste teel. Võrdluseks valmistati ka elektrolüüt kandev ühikrakk.

Katoodkandva membraanelemendi valmistamiseks lamineeriti kolmekihiline katood (Skeem 5). Aluseks kasutati lintvalu meetodil saadud 1 mm paksuselt vormitud NiO-YSZ kihti. Sellele lamineeriti peale 0,3 mm paksuselt vormitud NiO-GDC kiht ning viimasena lamineeriti sellele veel 0,1 mm paksuselt vormitud NiO-YSZ kiht. Saadud katoodikihile kanti siiditrükkmeetodil peale ScSZ kiht, misjärel töödeldi objekti termiliselt. Pärast termilist töötlust kanti siiditrükkmeetodil elektrolüüdile GDC vahekiht, mille peale kanti pärast termotöötlust sama meetodiga ka PSCO anood.



Skeem 5: Elektrolüüseri ühikraku valmistamise etapid.

Elektrolüüt kandvate membraanelementide valmistamiseks kasutati ScSZ-st lintvaluga vormitud elektrolüüte. Pärast elektrolüüdi termilist töötlust viidi sellele siiditrüki meetodil peale GDC vahekiht. Pärast järgnevat termilist töötlust kanti teisele poole elektrolüüti NiO-GDC-st katoodi kiht, mida töödeldi ka termiliselt. Viimasena kanti GDC-st keemilisele barjäärile PSCO-st anoodi kiht, mida ka töödeldi termiliselt.

### 3.1.1 Lintvalu pasta valmistamine

Käesolevas töös kasutati membraanelemendi kandvate kihtide valmistamiseks lintvalu meetodit. Lintvalu teostamiseks peab materjal olema alguses vedel ning kindlate omadustega, mis saavutatakse õigete dispersandi, solventi, sideaine ja plastifikaatori kogustega.

Katoodkandva ühikraku katood koosneb kahest materjalist. Ühe algmaterjaliks kasutati NiO-GDC (Fuel Cell Materials) ning teise jaoks NiO-YSZ (FCM) keraamilist pulbrit, mille eripinnad olid vastavalt 4,7 ja 5,2 m<sup>2</sup>/g. Kuna lähtepulbrite eripinnad erinesid vähe, ei tehtud muude koostisosade koguste suhtes muudatusi. Lahustina kasutati p-ksüleen (Sigma Aldrich, 99%) ja 1-butanooli (AZH, 99,5%) segu, sideainena kasutati butvar B-98 (Sigma Aldrich), dispersandiks valiti menhadeni kalaõli (Sigma Aldrich), poorimoodustajana segati juurde grafiiti ning plastifikaatoritena kasutati polüetüleenglükooli (Sigma Aldrich) ning bensüülbutüülftalaati (Merck).

Elektrolüütikandva membraanreaktori elektrolüüdi algmaterjalina kasutati ScSZ keraamilist pulbrit (FCM). Lahustina kasutati etanooli (Merck) ja ksüleen (Sigma Aldrich) segu, dispersandina kalaõli (Sigma Aldrich), sideainena butvar B-98 (Sigma Aldrich) ning plastifikaatoritena polüetüleenglükooli (Sigma Aldrich) ja bensüülbutüülftalaati (Merck).

Pasta valmistati kolmes etapis, kus iga etapi vahel oli umbes 24-tunnine ooteaeg. Esimeses etapis segati kokku solventid, dispersant ja keraamiline pulber, mida homogeniseeriti rullveskis. Selles etapis segati kokku ka sideaine ning osa solventi (1-butanool). Teises etapis lisati rullveskil segatud segule juurde sideaine segu ja plastifikaatorid ning jätkati segamist. Viimases etapis eraldati segu rullveski segamiskuulid ning lisati grafiit (TIMCAL). Seejärel segu degaseeriti rullveskil aeglastel pööretel.

### 3.1.2 Siiditrükis kasutatud pastade ülevaade

Katoodkandva ühikraku ScSZ elektrolüüdikihi ning GDC barjäärkihi valmistamiseks kasutati ESL-i poolt toodetud siiditrükkimiseks segatud pastasid. Anoodikihi valmistamiseks kasutati pastat, mille algmaterjalina kasutati ise valmistatud PSCO keraamilist pulbrit, dispersandina kasutati ainet kaubandusliku nimega Solsperse3000™ (Lubricol), mis kujutab endast hüdroksüsteariinhappe oligomeeri, solventina  $\alpha$ -terpinoli (SAFC), sideainena polüvinüülbuturaali (Sigma Aldrich), plastifikaatorina polüetüleenglükooli (Sigma Aldrich) ning poorimoodustajana grafiidi pulbrit (TIMCAL).

Elektrolüütikandva ühikraku valmistamisel kasutati sama GDC ja PSCO materjali, mida kasutati katoodkandva ühikraku valmistades. Katoodimaterjalina kasutati FCM-i poolt välja töötatud NiO-GDC pastat.

### **3.1.3 Mehaaniline ja termiline töötlus**

Katoodkandvate elektrolüüserite valmistamist alustati kilede tegemisest lintvalu meetodiga. Lintvalu aparatuurina kasutati AFA I Automatic Thick Film Coater (MTI Corporation) masinat. Valmistati kolm erinevat kilet: NiO-YSZ kile valati 1mm paksune, NiO-GDC kile 0,3 mm paksune ning lisaks valati 0,1 mm paksune NiO-YSZ kile. Tera liikumiskiirus oli 40 mm/sekundis. Saadud kiled kuivatati tolmuukatte all ~24 tundi. Kiledest lõõdi välja 2,8 cm diameetriga kettad. Kolm ketast asetati paksuse järjekorras üksteise peale ning lamineeriti isostaatilises pressis Isostatic laminating system Ils 46 (Keko Equipment). Pressimine toimus 65 °C juures, pressimistugevus oli 50 MPa ning pressimine kestis 15 minutit.

Pärast pressimist kaeti katoodmaterjal siiditrükkmeetodil õhukese ScSZ elektrolüütmaterjali kihiga. Pärast elektrolüütmaterjali kuivamist lõigati ketas ümber 2,4 cm diameetriga kettaks ning viidi kõrgtemperatuurssesse ahju, kus seda töödeldi termiliselt (Tabel 1), mis kulmineerus paagutamisega 1300 °C juures 30 tundi. Seejärel kanti siiditrükimeetodil elektrolüüdiga poolele veel GDC kiht ning PSCO kiht, mida töödeldi eraldi termiliselt (vastavalt Tabel 2 ja Tabel 3).

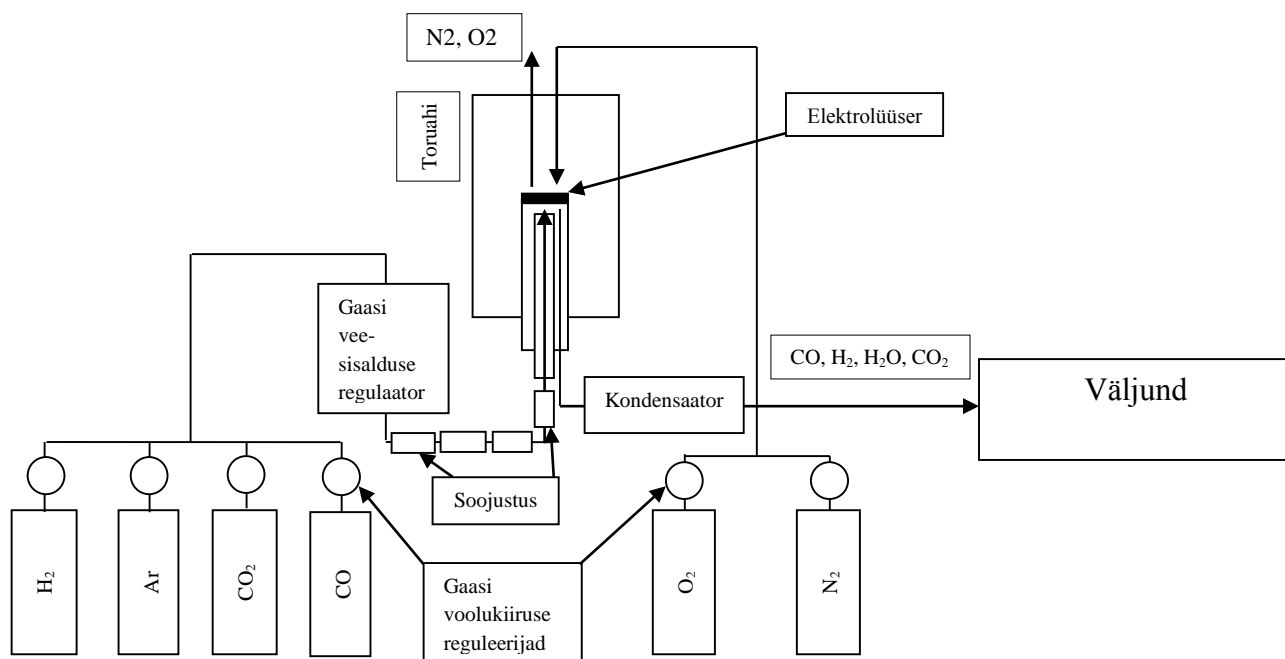
Elektrolüütikandvate elektrolüüserite koostamist alustati samuti kilede tegemisest lintvalu meetodiga. Kasutades sama aparatuuri ja tehnikat nagu katoodkilede valmistamisel, valati 0,4 mm paksune kile, millest lõigati pärast kuivamist välja kaks 6x6 cm ruutu. Saadud ruudud lamineeriti ühtseks lähtekileks isostaatilises pressis, milles vee temperatuur oli 60 °C, pressimistugevus 50 Mpa ning pressimisaeg 10 minutit. Saadud kilest lõigati välja 2,8 cm diameetriga kettad, mida töödeldi termiliselt ahjus 1400 °C juures 5 tundi.

Pärast elektrolüüdikihi termilist töötlust (Tabel 4) trükiti NiO-GDC kiht elektrolüüdile ning töödeldi termiliselt (Tabel 5) 1300 °C juures 5 tundi. Viimase etapina kanti GDC ja PSCO kihid siiditrüki meetodil teisele elektroodi küljele, iga kihi lisamisel eraldi termiliselt töödeldes (Tabelid 2 ja 3).

### **3.2 Ühikraku elektrokeemiline karakteriseerimine**

Valmistatud ühikraku mõlemale poolele lisati siiditrükkmeetodil elektrilised kontaktid hõbeliimi (SPI) näol. Hõbeliimi kihiga kaetud osade serva kinnitati hõbetrakt, mis kinnitati ka hõbeliimiga. Anoodi poolele kinnitati elektrolüüdi külge ka platinast kolmas ehk

võrdluselektrood. Seejärel kinnitati elektrolüüseri ühikrakk keraamilise liimiga alumiiniumoksiidist toru külge. Ühikrakk kinnitati katoodipool toru sisemuse poole. Keraamilise liimiga loodud gaasitihend oli piisavalt gaasitihe, mida kinnitasid teoreetiliste väärtustega kokku langevad avatud ahela potentsiaalid.



Skeem 6: Gaasisüsteemi põhimõtteskeem.

Pärast elektrolüüsiraku kinnitamist gaasitoru otsa ühendati gaasitoru süsteemiga, mida iseloomustab Skeem 6. Seejärel suurendati toruahjus (Carbolite) temperatuuri kolmeetapiliselt, arvestades keraamilise liimi kuivatus- ja kõvastumisetappe. 850 °C juures hakati katoodiruumi läbi puhuma argooniga, millele lisati vähehaaval ja järk-järgult vesinikku, et redutseerida nikkeloksiid metalliliseks niklikuks.

Elektrolüüseri ühikraku karakteriseerimiseks teostati erinevatel temperatuuridel ja gaasikoostistel tsüklilise voltamperomeetria ning elektrokeemilise impedantsspekterskoopia mõõtmised. Süsteemi karakteriseeriti nii kahe- kui ka kolmeelektroodse süsteemina galvanostaatiliselt. Mõõtmisaparatuur koosnes potentsiostaadist Solatron SI 1287 ning impedantsi sagedusanalüsaatorist FRA Solatron SI 1260.

Mõõtmised teostati temperatuuridel 850, 800, 750, 700 ja 650 °C ning potentsiaalivahemikus 0,75–1,5 V. Potentsiaalivahemiku kütuselemendi režiimis töötava otsa potentsiaali suurendati temperatuuri alandades 0,75V pealt kuni 0,89 voldini, et vältida nikli oksüdeerumist. Potentsiaalid, millest alates on oht nikli oksüdeerumisele leiti Nernsti võrrandi



abil, kasutades Ellinghami diagrammilt saadud Ni – NiO reaktsiooni kohta käivaid tasakaalutingimusi erinevatel temperatuuridel ja hapniku osarõhkudel. Kasutati erinevaid gaasisegusid nii anoodi kui ka katoodi poolel. Vesinikelektroodi toitegaasis varieeriti vee, vesiniku, vingugaasi ja süsihappegaasi osakaalusid ning anoodi poolel pealelangeva hapniku osakaalu. Erinevad gaasisegud on antud tabelis 6.

## **4 Tulemuste analüüs ja arutelu**

### **4.1 Elektrokeemilise ühikraku valmistamine ja struktuuranalüüs**

#### **4.1.1 Katoodi ja Elektrolüüdi koospaagutus**

Märkimisväärse osa käesolevast tööst moodustas valmistamistingimuste optimeerimine terve ja tugeva ühikraku ning hea elektrolüüdi ja katoodi vahelise ühenduspinna saavutamiseks. Esialgu valmistati tabletikujuline katood eelpoolkirjeldatud lintvalu meetodit kasutades NiO-GDC pulbril põhinevast pastast. Saadud lintvalu kilele kanti siiditrüki meetodil peale ScSZ elektrolüüdikiht. Selline süsteem ei olnud kasutuskõlblik, kuna koospaagutamise protsessi ajal kumerdusid tableti ääred ning elektrolüüt delamineerus. Mõningatel kordadel katood ka purunes termotöötamise käigus. Leiti, et kumerdumise ja delamineerumise põhjuseks on NiO-GDC ja ScSZ kokkutõmbetegurite erinevus koospaagutamisel ning ilmselt ka mõningane keemiline mittesobivus.

Termotöötlusprogrammi algse versioonina kasutati samas laboris varem välja töötatud programmi, millega oli töödeldud ilma elektrolüüdikihi katoodi. Selleks, et saada tervet ja siledat katoodi koos gaasitiheda elektrolüüdiga, tehti termotöötlusprogrammile mitmeid modifikatsioone.

Kiire orgaanilise komponendi oksüdatiivne lagundamine tekitab ühikraku struktuuris lisapingeid ning võib tekitada või soodustada delamineerumist. Algne oksüdatiivse lagundamise temperatuur oli 1050 kraadi, mida hoiti 3 tundi, kuid nii kõrge temperatuuri juures toimus oksüdatiivne lagunemine liiga järsult ning algas aeglasem paagutusprotsess. Aeglasema oksüdatiivse lagunemise võimaldamiseks ja väiksemate osakeste paakumise vältimiseks hoiti selle protsessi jooksul temperatuuri 800 kraadi juures. Nii madalal temperatuuril oli oksüdatiivse lagunemise protsess piisavalt aeglane, et katood ei murdunud tekkinud pingete toimele.

Paagutusprotsessi käigus toimub kõige suurem kokkutõmbumine ja selle liiga varajane lõpetamine võib jätta ühikrakku pingeid, mis muudavad selle nõrgaks või murravad jahutamisel. Pingeid vähendati paagutusaja pikendamisega 5-lt tunnilt 30-le tunnile. Sellise pikendusega vähendati pingeid piisavalt ja tulemusena saadud ühikrakud olid siledamad. Ka elektrolüüt oli pärast pikemat paagutust läbipaistvam, mis viitas suuremale tihedusele, väiksemale hulga makrodefektidele ja paremale kontaktile katoodiga.

Vaatamata visuaalsele korrektsele välimusele olid valmistatud elektrood-elektrolüüt süsteemide sisemised mehhaanilised pinged siiski piisavalt suured, et paljudel juhtudel ühikrakk purustada. Jahtumisel tekkivate pingete ja termilise šoki mõjude vähendamiseks langetati paagutusjärgse lõõmutamise temperatuuri 1200-lt kraadilt 1000 kraadini. Pisut madalamal temperatuuril hoidmine aitab süsteemil vabaneda mehaanilistest pingetest, mis tekivad madalamal temperatuuril ja mida kõrgemal temperatuuril ei eksisteeri. Liiga madalal temperatuuril hoides mehaanilised pinged ei kao. Kasutatav temperatuur peab olema optimaalne.

Tehtud muudatused olid piisavad, et valmistada aktsepteeritav Ni-YSZ-st elektroodkandev membraanreaktor, kuid Ni-GDC|ScSZ süsteem ei olnud stabiilne. Ni-GDC materjali kokkutõmbetegur paagutamise käigus oli väiksem võrreldes Ni-YSZ süsteemiga. Kui näiteks Ni-GDC tõmbas kokku 15,4%, siis Ni-YSZ korral oli see 18,5%. ScSZ elektrolüüdi korral seevastu 21%. 2,5% kokkutõmbeteguri erinevuse korral süsteemi komponendid ei delamineeru, 5,6% erinevuse korral delamineeruvad. Teoreetiliselt oleks võimalik saavutada sobiv kokkutõmbekoefitsient ka Ni-GDC süsteemi korral, kui optimeerida uued pastad lähtudes peenematerialisest Ni-GDC pulbrist. Käesoleva töö raames see võimalik ei olnud ja otsiti teisi võimalusi Ni-GDC funktsionaalsuse viimiseks katoodkandvasse süsteemi. Oma rolli Ni-GDC delamineerumises ScSZ elektrolüüdilt mängib ka asjaolu, et Ni-GDC keemiline sobivus ScSZ elektrolüüdiga ei ole hea. Mõningase keemilise ebasobivuse vältimiseks viidi Ni-GDC ja ScSZ elektrolüüdi vahele õhukese Ni-YSZ kiht. Siiski purunesid ühikrakud mehaaniliste pingete tõttu tihti termilise töötuse lõpus jahutamise käigus. Ühe võimalusena sobitada Ni-GDC funktsionaalne kiht olemasoleva elektrolüütsüsteemiga nähti Ni-GDC kihi paigaldamist kahe Ni-YSZ kihi vahele, kusjuures elektrolüüdi ja Ni-GDC vaheline Ni-YSZ kiht oleks väga õhuke. Selliselt disainitud element osutus mehaaniliselt stabiilseks ja karakteriseeriti järgneva töö käigus (Joonis 7).

#### 4.1.2 Käesolevas töös valmistatud elementide SEM analüüs

Joonistel 7 ja 8 on toodud skanneeriva elektronmikroskoobiga tehtud pildid käesolevas töös valmistatud ja elektrokeemiliselt karakteriseeritud ühikrakkude ristlõigetest.

Joonisel 7 on toodud elektrodokandva ühikraku ristlõige. Alumine paks elektrod on vesinikelektrod ja see koosneb 3-st kihist: poorne ja paks Ni-YSZ kiht, keskmise paksusega suhteliselt tihe Ni-GDC kiht ning õhuke suhteliselt tihe Ni-YSZ kiht. Viimased kaks kihti olid tihedad, kuna väga õhukeste grafiitset poorimoodustajat sisaldavate kihtide valamine lintvalu meetodil on raskendatud. Ni-GDC kihi kaugus elektrolüüdist on umbes 20  $\mu\text{m}$ . Erinevad kihid on hästi lamineerunud homogeenseks elektrodiks ning kogu katood-elektrolüütsüsteemi paksus koos GDC keemilise barjäärkihiga on ligikaudu 340  $\mu\text{m}$ . Vesinikelektroodi peal on väga õhuke ning tihe ScSZ kiht, mis töötab elektrolüüdina. Elektrolüüdi paksus on umbes 9  $\mu\text{m}$ . Järgmine kiht on tihe GDC kiht, mis käitub oksiidioonjuhtiva keemilise barjäärina, kaitstes elektrolüüti hapnikelektroodis oleva strontsiumi eest. GDC kihi paksus on umbes 52  $\mu\text{m}$ . GDC kihi peal on poorne PSCO kiht, mis funktsioneerib hapnikelektroodina ja mis joonisel pildistatud kohas on osaliselt delamineerunud elektroodi mõõtesüsteemist eemaldamise käigus. Kuna juhtmed on liimitud elektrodide külge, ei ole võimalik ühikrakku mõõtesüsteemist eemaldada ilma elektroodi kahjustamata. PSCO jäänukite abil ei ole võimalik adekvaatselt määrata selle elektroodi paksust. Kõik kihid peale niklit sisaldavate kihtide olid valmistatud siiditrüki meetodil. Siiditrükis kasutatud võre sõlmede tihedus oli 2 silma millimeetri kohta ning seda kasutati kõikide kihtide valmistamiseks. Kihtide erinevad paksused tulenevad algpastade erinevatest omadustest, keraamiliste pulbrite erinevatest mõõdetest ning paagutustemperatuuridest.

Joonisel 8 on toodud elektrolüütikandva ühikraku ristlõige. Elektrolüütikandva ühikraku ehitus on sarnane elektrodokandvaga, kuid kihtide paksused on erinevad. Alt esimene elektrod on õhuke ning poorne PSCO kiht. PSCO kihi paksus on ligikaudu 20  $\mu\text{m}$ . Järgmine kiht on umbes 15-20  $\mu\text{m}$  paksune tihe oksiidioonjuhtiv GDC vahekiht. Järgnev kiht on umbes 125  $\mu\text{m}$  paksune ScSZ elektrolüüt. Kihi keskel on hele joon, mis vastab piirpinnale. Elektroodi murdumise käigus on elektrolüüdikihid ilmselt murdunud niimoodi, et ühe kihi serv on eenduv ja laadub SEM analüüsi käigus rohkem võrreldes teiste osadega. Viimase kihina esineb pildil poorne ning suhteliselt paks Ni-GDC kiht. Vesinikelektroodi kihi paksus on umbes 39  $\mu\text{m}$  ning võib erineda sõltuvalt asukohast. Selline paksuse ebaühtlus võis tekkida siiditrüki pasta kõrge viskoossuse tõttu.

## 4.2 Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemuste analüüs ja arutelu

### 4.2.1 Temperatuurisõltuvus

Joonistel 9 ja 10 on kujutatud vastavalt elektrodikandva ja elektrolüütikandva ühikraku tsüklilised voltamperogrammid. Mõõtmised sooritati mõlemal pool avatud ahela potentsiaali, ehk nii kütuselemendi kui ka elektrolüüseri režiimis. Jooniselt on näha, et mõlema uuritud süsteemi korral töötemperatuuri alanedes väheneb voolutugevuse ja potentsiaali suhe. Selline käitumine vastab teooriale ja kirjanduse andmetele [2, 4, 6]. Temperatuuri alandades vähenevad ühikraku komponentide juhtivused ja aktiivsused, mistõttu peab protsessi läbiviimiseks rakendama suuremat pinget. Kuna ühikraku kõigi komponentide ülepinged kasvavad temperatuuri vähendamisel, siis ongi madalamatel temperatuuridel samas potentsiaalivahemikus absoluutne voolutugevus väiksem kui kõrgematel temperatuuridel.

Suuremate voolutiheduste korral ilmneb tsüklilistes voltamperogrammidest hüsterees, mis on reprodutseeruv ja eriti ilmekalt väljendunud elektrodikandva süsteemi korral. Selline käitumine viitab massitranspordi raskustele suurematel voolutihedustel. Seda kinnitab ka elektrodikandva ja elektrolüütikandva süsteemi võrdlus, mis toodud peatükis 4.2.6.

Joonistel 11 ja 12 on toodud impedantsspektrid, mis kirjeldavad uuritud ühikrakkude impedantsi sagedusest ja temperatuurist sõltuvust 1,2 V rakupotentsiaali juures. Kui võrrelda erinevatel temperatuuridel mõõdetud impedantsspektreid, täheldub, et langetades temperatuuri suureneb kõrgsageduslik takistus. Sarnane protsess leiab aset mõlema uuritud ühikraku korral. Samuti sõltuvad temperatuurist laenguülekandetakistused, vähenedes kolmelt oomilt 650° C juures 0,6 oomini 850° C juures elektrolüütikandva elektroodi korral ja järgides sama tendentsi katoodikandva ühikraku korral. Temperatuuriskaalas muutub ka impedantsspektri kuju ja pisut ka domineerivate, limiteerivaid protsesse iseloomustavate poolkaarte karakterseid sagedused. Selline käitumine annab tunnistust limiteerivate protsesside mõningasest loomuse muutumisest temperatuuri muutumisel.

### 4.2.2 Potentsiaalisõltuvus

Joonistes 9 ja 10 toodud sõltuvused näitavad, et potentsiaali suurenedes voolu suurenemine pidurdub. Kirjanduse andmetel võivad sellist nähtust põhjustada adsorptsioonist/desorptsioonist ja difusioonist põhjustatud limitatsioonid [8]. Suurem potentsiaal suurendab voolutihedusi, suurenevad produktide kogused ja vajalike lähteainete

kogused, mistõttu peab ka suurenema massiülekanne ja paksude poorsete süsteemide korral võivad tekkida massiülekanne raskused. Eriti hästi on massiülekanne efekt näha positiivsete voolutugevuste piirkonnas, mis vastab elektrolüüsirežiimile. Jooniselt 13 täheldub, et suuremate potentsiaalide korral, mis vastavad positiivsetele voolutugevustele, suureneb impedants suhteliselt järsult. Tuleb ka märkida, et lisaks umbes 100 Hz juures domineerivale osaliselt massiülekanne poolt limiteeritud protsessile (Joonis 14) hakkab väga madalatel sagedustel (0,1 Hz) välja kujunema uus osaliselt massiülekanne poolt limiteeritud protsess.

Joonises 14 on näha suurt faasinurga kasvu keskmiste sageduste piirkonnas liikudes potentsiaalilt 1,2 V potentsiaalile 1,4 V. Selline sõltuvus on ilmselt tingitud difusioonilistest raskustest – eelkõige vee molekulide puudujäägist reaktsioonitsentrites [8]. Samast nähtusest on ilmselt tingitud ka hüsterees tsükliliste voltaperomeetri kõverates. Takistuse kasvamist rakupotentsiaali suurenemisel kinnitab ka voolutiheduse ja potentsiaali sõltuvuse puutuja tõusu vähenemine (Joonis 9), mis kinnitab takistuse kasvu potentsiaali suurenedes. Vee kontsentratsiooni suurenemisel takistuse kasv potentsiaali kasvades aeglustub, ehk potentsiaali mõju on väiksem. Seda kinnitavad nii tsükliliste voltamperogrammide kujud kui ka impedantsi potentsiaalisõltuvused (Joonis 15).

#### **4.2.3 Vee osarõhu mõju**

Joonises 15 on toodud tsüklilised voltamperogrammid mõlema uuritud ühikraku jaoks kahel erineval toitegaasi koostisel (3% ja 25% vee korral). Antud graafikul on näha ebasümmeetrilisust avatud ahela potentsiaali suhtes. Ebasümmeetrilisus esineb just väiksema vee osakaalu juures ning elektroodkandval ühikrakul, millel on paks elektrood, s.t. olukordades kui vee transport reaktsioonitsentritesse on raskendatud. Sama tendents leiab kinnitust ka ka Nyquisti sõltuvustel Joonistes 16 ja 17.

Joonisel 15 esitatud graafiku kohaselt on 25% vee osakaaluga mõõdetud voolutugevused elektrolüüsi osas suuremad kui 3% vee osakaaluga. Selline käitumine vastab teooriale, kuna elektrolüüsirežiimis konsumeeritakse vett. Väiksema vee osakaalu korral tekib reaktsioonitsentrite juures vee defitsiit, mistõttu voolutugevus langeb. Vee osakaalu suurendamisega 3%-st 25%-ni suureneb voolutugevus märgatavalt, näiteks 1,5 V juures on erinevus ligikaudu kolmekordne.

Negatiivsetel voolutugevustel ehk kütuseelemendi töörežiimis on näha vastupidist efekti. Kütuseelemendi režiimis väheneb voolutugevus vee osakaalu tõstmisel. Kuna kütuseelemendi

režiimis toodetakse vett, on süsteemile kasulik, kui toitegaasis on vähem vett. Vesi toitegaasis takistab elektroodil tekkinud vee desorbeerimist, tekitades massiülekanDETAKISTUSE.

#### **4.2.4 Hapniku osarõhu mõju O<sub>2</sub> elektroodil**

Hapniku osarõhu mõju uuritavate süsteemide elektrokeemilisele käitumisele on toodud Joonisel 18. Jooniselt 18 ning jooniste 9 ja 19 võrdlemisel selgub, et vähendades hapniku osakaalu, väheneb ka ühikraku võime töötada kütuseelemendina. Samas, elektrolüüsi režiimi voolutihedusi hapniku osarõhk ei mõjuta või mõjutab tühisel määral. Kuna negatiivsete voolutugevuste juures ehk kütuseelemendi režiimis konsumeeritakse hapnikku, tekib vähese hapnikusisaldusega gaasi korral hapnikuelektroodil hapniku defitsiit ning võimsus väheneb.

#### **4.2.5 Süsihappegaasi osarõhu mõju**

Joonisel 20 on toodud 48,5% süsihappegaasi sisaldusega toitegaasiga mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid erinevatel temperatuuridel. Toodud sõltuvusest võib järeldada, et süsihappegaas, sarnaselt veele võimaldab elektrolüüsirežiimis suuri voolutihedusi (üle 0,8 A/cm<sup>2</sup> 1.5V juures elektroodkandva elemendi korral) mis on küll madalamad kui 25% vee osarõhu korral. See on kooskõlas kirjanduse andmetega ja seletatav asjaoluga, et CO<sub>2</sub> elektrolüüsi ülepinge on kõrgem kui vee elektrolüüsi ülepinge [3]. Kindlasti mõjutavad summaarset protsessi ning tasakaalusid kirjanduse ülevaates kirjeldatud erinevad paraleelreaktsioonid, mis leiavad aset Ni katalüsaatoril. Nende protsesside kvantitatiivne uurimine ei olnud käesoleva töö eesmärk.

CO<sub>2</sub> osarõhu kasv langetab kütuseelemendirežiimis töötava elemendi voolutihedusi, kuna vesiniku osakaal väheneb 97% pealt 48,5%-ni.

#### **4.2.6 Elektrolüütikandva ja elektroodkandva ühikraku võrdlus**

Elektrolüütikandva ja elektroodkandva ühikraku erinevused tulenevad sellest, et elektroodkandev ühikrakk on õhukese elektrolüüdiga ning paksu elektroodiga (katoodiga), kusjuures elektrolüütikandev ühikrakk on paksu elektrolüüdiga ning õhukese elektroodiga. Sellest tulenevalt peaks elektrolüütikandva süsteemi limitatsioonid olema põhiliselt seotud laenguülekanDELIMITATSIOONIDEGA ning oomiliste limitatsioonidega elektrolüüdis ja elektroodkandva süsteemi korral peaks prevalleerima massiülekanDERASKUSED POORSSES KANDVAS elektroodis.

Joonisel 12 on toodud elektrolüütikandva ühikraku Nyquisti sõltuvused erinevatel temperatuuridel. Kõikide temperatuuride korral suunduvad graafikute madalsageduslikud otsad alla ja faasinurk läheneb nullile, mis viitab sellele, et nendel sagedustel on tegemist suuremas osas laenguülekanne poolt limiteeritud protsessiga. Joonisel 11 on toodud sarnased graafikud elektrodikandva ühikraku kohta. Nendel graafikutel suunduvad impedantspektrite madalsageduslikud otsad üles, viidates nullist erinevale faasinurgale madalatel sagedustel ja seega vähemalt osaliselt massiülekanne poolt limiteeritud protsessile [8]. Erinevaid ühikrakke võrreldes täheldub ka, et nende kõrgsageduslik ehk oomiline takistus sõltub temperatuurist erinevalt. Kirjanduse andmetel sõltub elektrodikandva ühikraku oomiline takistus temperatuurist vähem, kuna selle elektrolüüt, mis on suurim oomilise takistuse allikas, on kordades õhem [6]. Paraku sõltub ka elektrodikandva süsteemi oomiline komponent temperatuurist, kuid pisut teistmoodi, kuna limiteeriv ei ole elektrolüüt, vaid teised komponendid (näieks paks kandev elektrod).

Joonisel 15 on toodud tsüklilised voltamperogrammid elektrolüütikandva ning elektrodikandva ühikraku kohta kahel erineval vee osarõhul. Mõlema vee osarõhu korral on elektrolüütikandev ühikrakk parema reaktsioonivõimega nii elektrolüüsirežiimis kui ka kütuselemendirežiimis. Sellegipoolest on voolutugevuste sõltuvus vee osarõhust mõlemal ühikrakul suhteliselt sarnane: väike voolutiheduste erinevus 0,75 V juures ning ligi kolmekordne erinevus 1,5 V juures. Tähelepanuväärne on see, et suurema vee osarõhu korral on elektrolüütikandev ühikrakk elektrolüüsirežiimis peaaegu lineaarse voolutugevuse ja potentsiaali sõltuvusega peaaegu lineaarse voolutugevuse ja potentsiaali sõltuvusega. Selline käitumine viitab väga väikesele või peaaegu puuduvale massiülekanDETAKISTUSELE, mis ilmselt tuleneb väikestest vesinikelektroodi paksusest.

Joonises 18 on välja toodud voltamperogrammid, mis iseloomustavad protsesside sõltuvust hapniku osarõhust mõlemas ühikrakus. Graafikult selgub, et hapniku osarõhk ei mõjuta märkimisväärselt, ühikrakkude käitumist elektrolüüsi režiimis.

Kütuselemendi režiimis aga mõjutab hapniku osakaalu muutumine protsessi olulisel määral. Sellist käitumist selgitavad Joonised 21 – 24. Jooniste 21 ja 22 kohaselt, mis vastavad elektrodikandvale ühikrakule, on impedants hapniku osarõhust mõjutatud kogu sagedusvahemikus kasvades hapniku osarõhu vähenemisel eriti silmatorkavalt just madalsageduslikus otsas. Elektrolüütikandvat ühikrakku iseloomustavad graafikud Joonistes 23 ja 24 näitavad sarnast efekti, ainult et mõjutatud ei ole mitte kogu impedantspekter, vaid

põhiliselt madalsageduslik ots ja ka kõrgsageduslik oomiline komponent. Kõrgsagedusliku oomilise komponendi mõningat muutust sõltuvana hapniku osarõhust võib seletada katoodi juhtivuse muutusega hapniku osarõhu muutudes.



## 5 Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli Ni-GDC katoodiga elektrolüüttoetatud ja katoodtoetatud elektrolüüsielementide valmistamine ja elektrokeemiline karakteriseerimine elektrolüüsirežiimis ja ka kütuselemendina. Mõlema uuritud süsteemi valmistamiseks kasutati tehnoloogiliselt atraktiivseid lintvalu ja siiditrüki meetodeid. Nende meetodite rakendamiseks optimeeriti vastavad lähtepastad ja valmistati kihid, mis töödeldi lõpuks termiliselt. Termilise töötamise programme optimeeriti. Töö tulemusena valmistati termomehaaniliselt stabiilsed elektrolüüttoetatud ja elektrodtoetatud Ni-GDC elektrodiga elektrolüüsielemendid.

Valmistatud elemente karakteriseeriti skanneeriva elektronmikroskoopia, elektrokeemilise impedantsspektroskoopia ja tsüklilise voltamperomeetria meetoditega. Leiti, et elektrolüüsiprotsess on tugevalt mõjutatud ühikraku struktuurist. Paksu elektrolüüdiga, aga õhukese vesinikelektrodiga elektrolüütkaandva ühikraku elektrokeemiline aktiivsus oli põhiliselt limiteeritud elektrolüüdi oomilise komponendi ja elektroodi laenguülekandetakistuse poolt. Suurematel rakupotentsiaalidel, kõrgematel temperatuuridel ning madalamatel vee kontsentratsioonidel esines mõningat massiülekanne raskuse poolt põhjustatud limitatsiooni.

Elektroodkaandva elektrolüüsireaktori põhiliseks elektrokeemilist aktiivsust pärssivaks teguriks olid massiülekanne raskused, mis avaldusid juba madalamatel temperatuuridel ja väikestel voolutihedustel ning ilmnemiseks veelgi reljeefsemalt suurtel voolutihedustel ja kõrgematel temperatuuridel. Tõenäoliseks massiülekandelimitatsioonide põhjuseks on kaandva katoodi suur paksus ja liiga vähe poorsus selle paksuse juures.

Elektrolüüseri efektiivsuse tõstmiseks tuleks vähendada elektrolüütkaandva süsteemi elektrolüüdi paksust või suurendada märkimisväärselt katoodkaandva süsteemi elektroodi poorsust.

## 6 Tänuavaldused

Töö autor tänab juhendajaid Tartu Ülikooli Füüsikalise keemia vanemteadurit Gunnar Nurka ja doktorit Kadi Tamme, kes toetasid oma teadmiste, nõuannete, ja kannatusega töö valmimist. Täname ka doktorant Mihkel Vestlit ja magistranti Rait Kanarbikku abi eesti SEM piltide valmimisel ja Priit Mölleri oma töö täiendamise eest. Täname ka vanemteadur Alar Jänest retsenseerimise vaeva eest.

## 7 Kirjandus

- [1] M. Ball, M. Wietschell, The future of hydrogen – opportunities and challenges, International journal of hydrogen energy 34 (2009) 615-627
- [2] P. Kim-Lohsoontorn, J. Pae, Electrochemical performance of solid oxide electrolysis cell electrodes under high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide, Journal of Power Sources 196 (2011) 7161-7168
- [3] S. D. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen, Co-electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in solid oxide cells: performance and durability, Solid state ionics (2011) 398-403
- [4] M. Ni, 2D thermal modeling of a solid oxide electrolyzer cell (SOEC) for syngas production by H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> co-electrolysis, International journal of hydrogen energy 37 (2012) 6389-6399
- [5] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell, International journal of hydrogen energy 33 (2008) 2337-2354
- [6] M. Ni, An electrochemical model for syngas production by co-electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, Journal of power sources 202 (2011) 209-216
- [7] Y. Xie, X. Xue, Modeling of solid oxide electrolysis cell for syngas generation with detailed surface chemistry, Solid state ionics 224 (2012) 64-73
- [8] A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid, High temperature water electrolysis in solid oxide cells, International journal of hydrogen energy 33 (2008) 5375-5382
- [9] A. J. Bard, M. Stratmann, E. J. Calvo, Encyclopedia of electrochemistry vol. 2, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksamaa, 2003
- [10] Y. Shi, Y. Luo, N. Cai, J. Qian, S. Wang, W. Li, H. Wang, Experimental characterization and modeling of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in solid oxide electrolysis cells, Electrochimica acta 88 (2013) 644-653
- [11] J. W. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson, J. Zhang, Solid oxide fuel cells: materials properties and performance, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 2009
- [12] M. A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, Journal of power sources 203 (2012) 4-16
- [13] S. C. Shingal, K. Kendall, High temperature solid oxide fuel cells, Elsevier, Oxford, 2003

- [14] E. Lay-Grindler, J. Laurencin, G. Delette, J. Aicart, M. Petitjean, L. Dessemond, Micro modelling of solid oxide electrolysis cell: From performance to durability, *International journal of hydrogen energy* 38 (2013) 6917-6929
- [15] R. E. Mistler, E. R. Twiname, *Tape-casting: theory and practice*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2000
- [16] H. W. Lin, C. P. Chang, W. H. Hwu, M. D. Ger, The rheological behaviors of screen-printing pastes, *Journal of materials processing technology* 197 (2008) 284-291
- [17] V. Besikiotis, *Development of gadolinia doped ceria electrolyte for IT-SOFC*, University of Twente, Enschede, Holland, 2008
- [18] M. N. Rahaman, *Sintering of ceramics*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 2008
- [19] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 2001
- [20] V. Lazarescu, Cyclic voltammetry at electrode surfaces, *Encyclopedia of surface and colloid science* 2nd ed. Vol. 3 (2006) 1595-1619
- [21] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2005

## **High temperature electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> electrodes**

Freddy Kukk

### **8 Summary**

The purpose of this thesis was the assembly and characterisation of a cathode supported and an electrolyte supported solid oxide unit cell using Ni-GDC as the hydrogen electrode. The unit cell was electrochemically characterised as the electrolysis cell and the fuel cell. The technologically attractive methods, tape casting and screen printing, were used in the assembly of the electrolysis cells. Corresponding slurries were optimised for the use of tape casting and screen printing. The methods were used to produce thin layers of ceramic film, which were thermally processed. The thermal processing programs were optimised. As a result thermomechanically stable cathode supported and electrolyte supported electrolysis cells with Ni-GDC as the cathode material were produced.

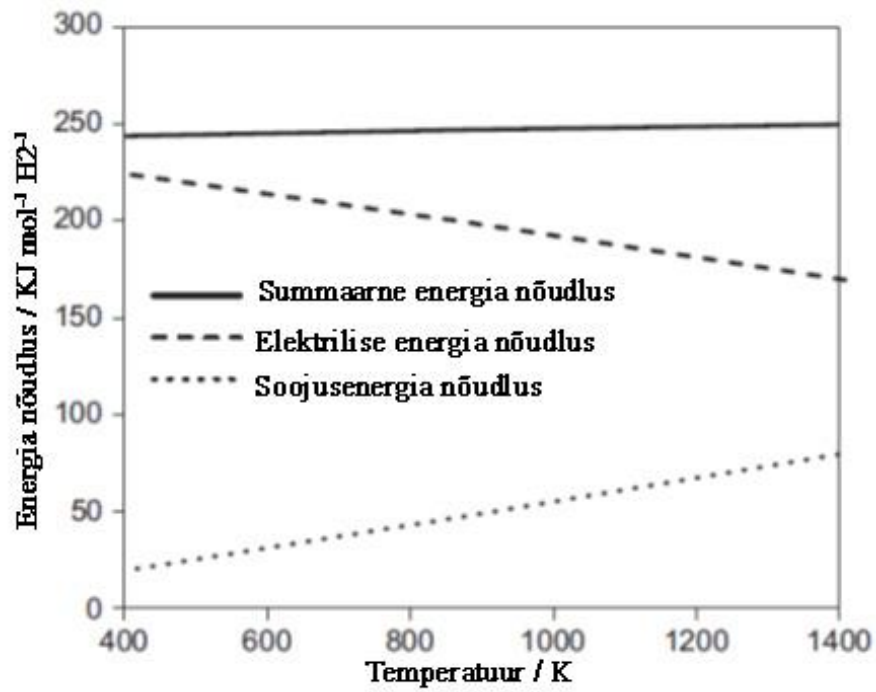
The assembled solid oxide cells were characterised using scanning electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. It was found that electrolysis processes were strongly affected by the structure of the cell. Electrolyte supported cells, which have relatively thick electrolytes and thin hydrogen electrodes, had their electrochemical activity inhibited by the ohmic component of the electrode and the charge transfer resistance of the electrode. At higher potentials, higher temperatures and lower water concentrations some performance limitations from difficulty of mass transfer were observed.

The greatest source inhibiting electrochemical activity for electrode supported electrolysis reactors were difficulties in mass transfer that were present even at low temperatures and low current densities and were even more expressed at higher temperatures and higher current densities. The probable cause of mass transfer limitations could be the large width and insufficient porosity of the supporting cathode.

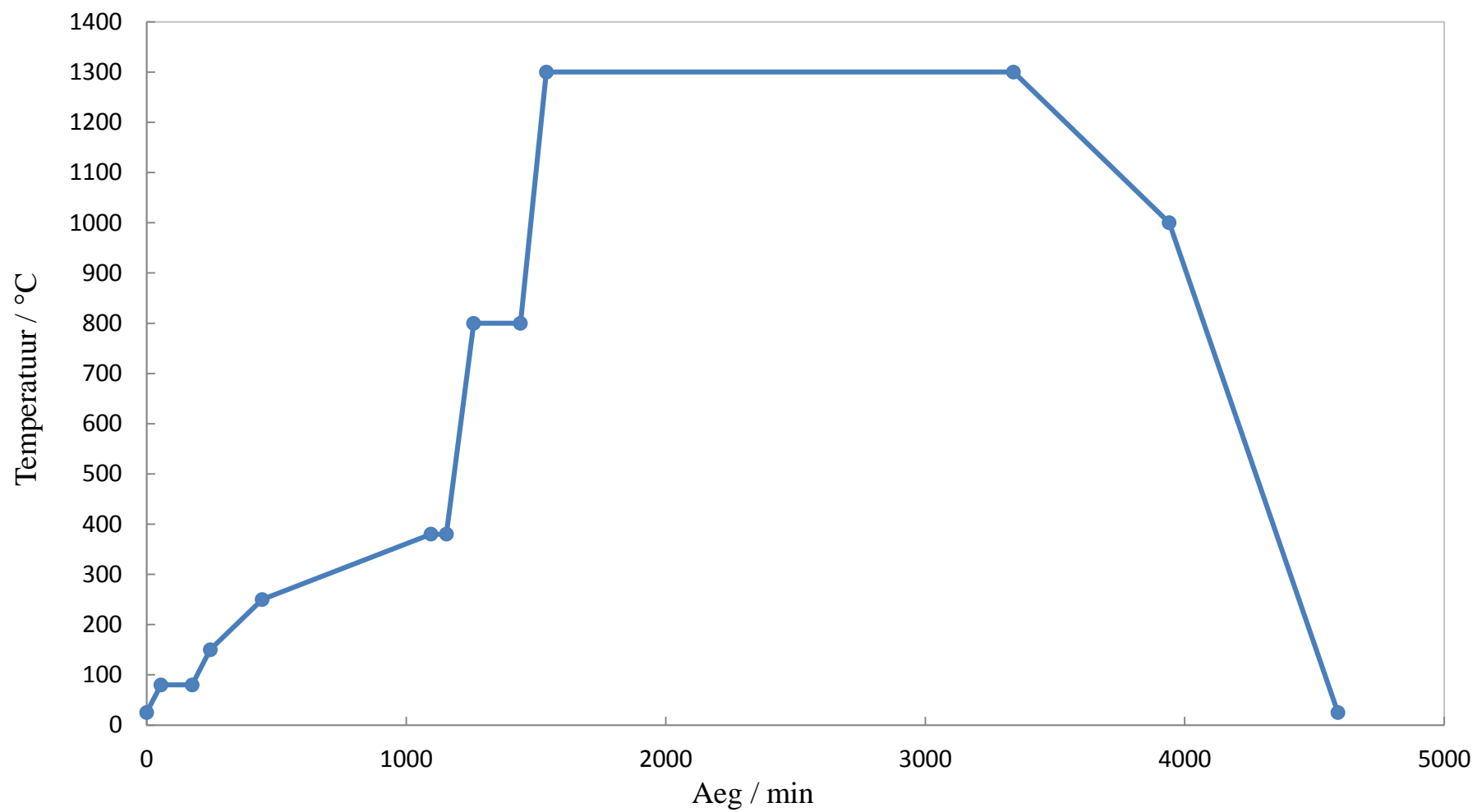
To enhance the efficiency of the electrolyser, the thickness of the electrolyte of the electrolyte supported single cell should be reduced or the porosity of the electrode supported cell should be enhanced considerably.

## 9 Lisad

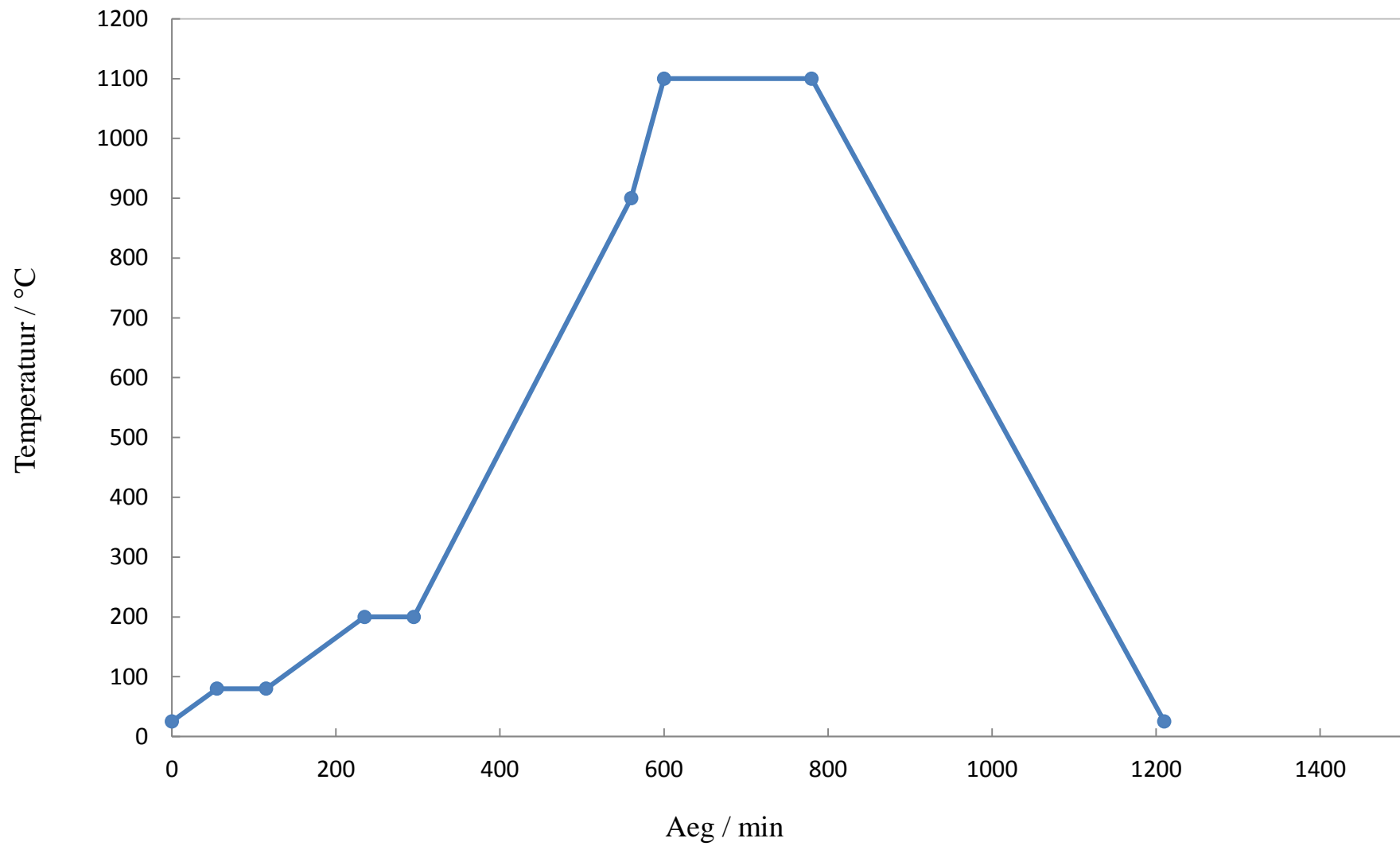
### 9.1 Joonised



Joonis 1. Elektrolüüsimiseks vajaliku elektrienergia ja soojusenergia suhe [5]

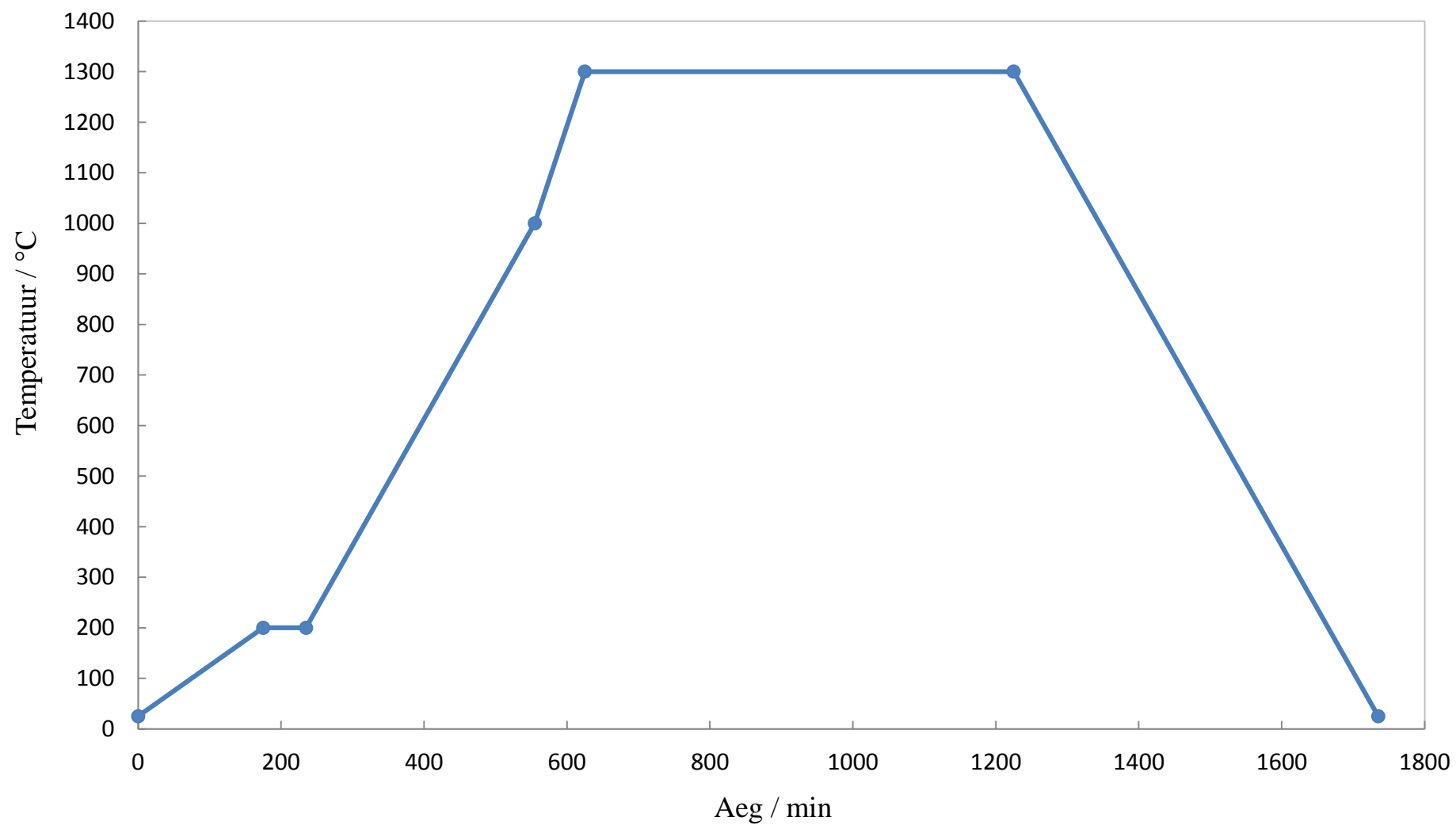


Joonis 2. Graafik vesinikelektroodi ja elektrolüüdi ühisest termilise töötamise programmist.

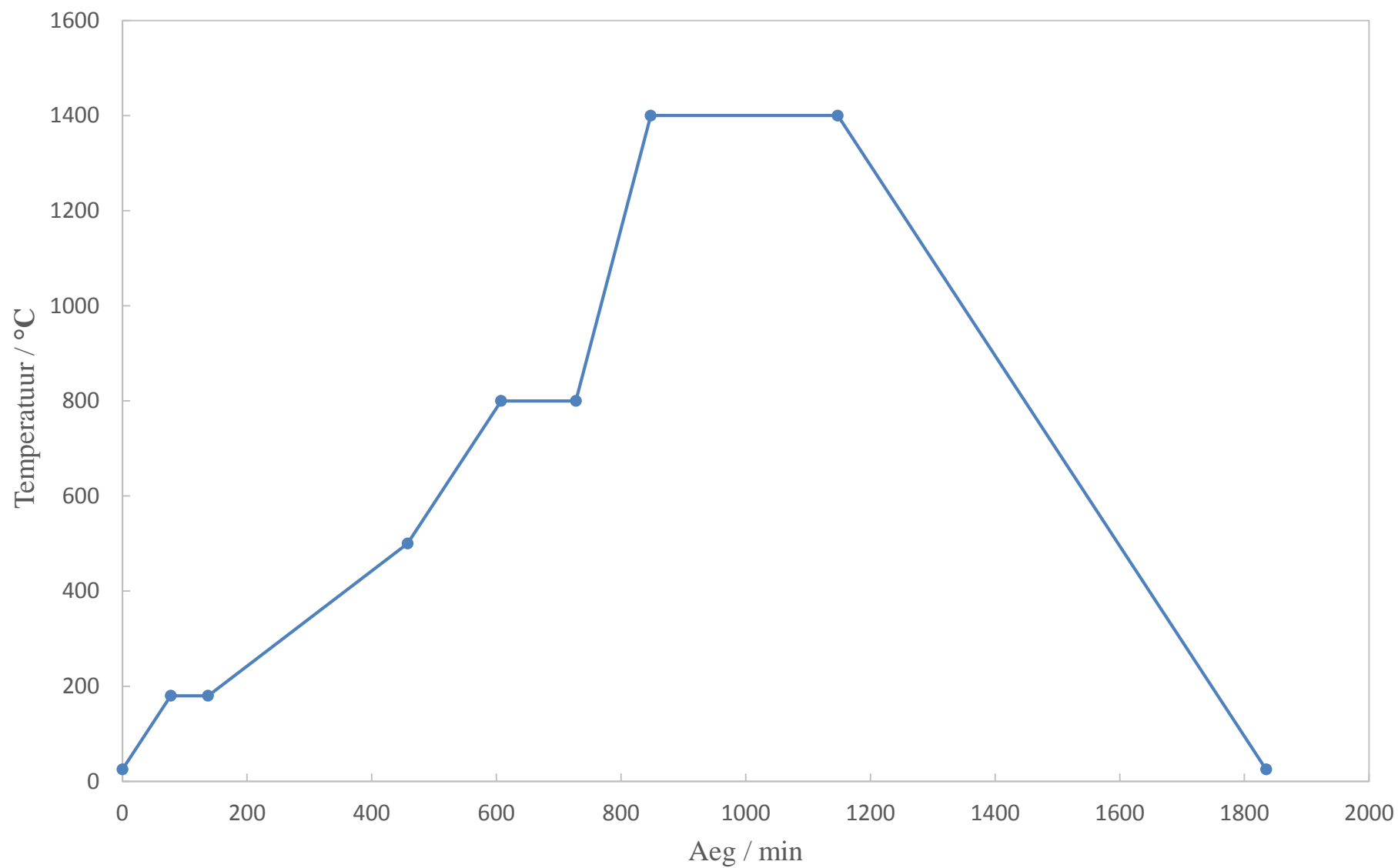


Joonis 3. Graafik hapnikelektroodi termilise töötuse programmist.

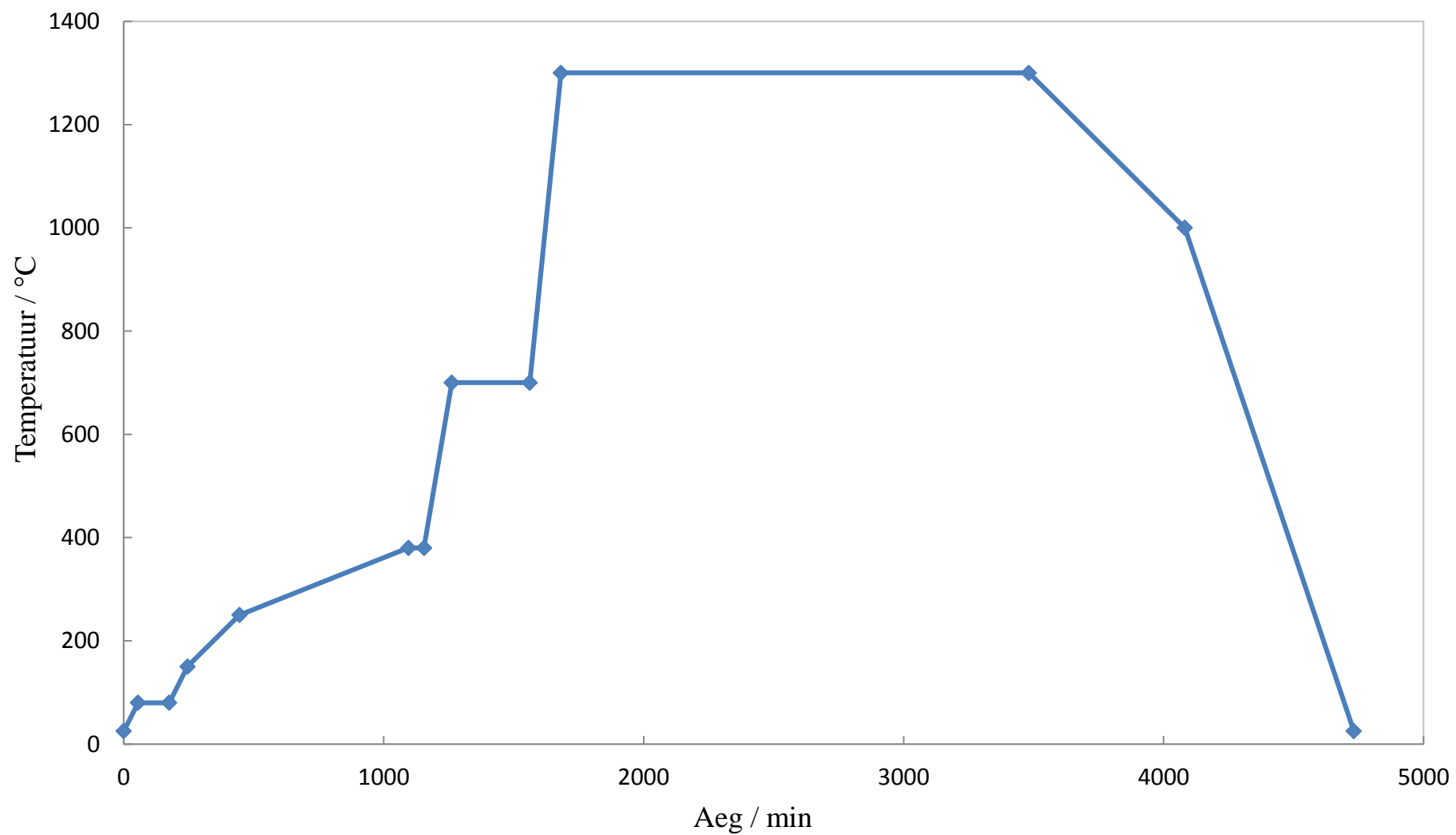




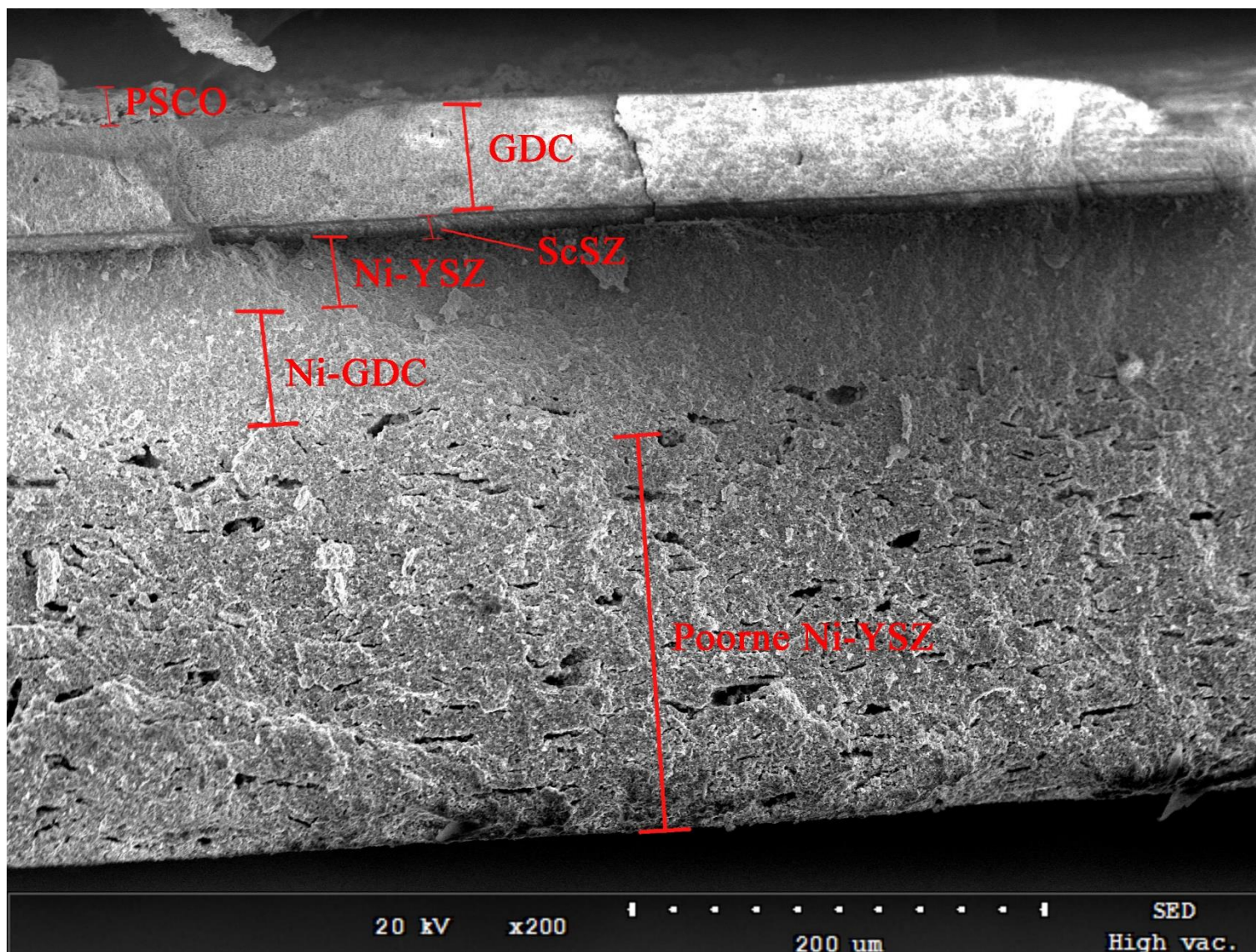
Joonis 4. Graafik PSCO hapnikelektroodi ja ScSZ elektrolüüti eraldava GDC kihi termilise töötamise programm.



Joonis 5. Elektrolütkandva ühikraku valmistamisel kasutatud üksiku elektrolüüdi termilise töötamise programm.

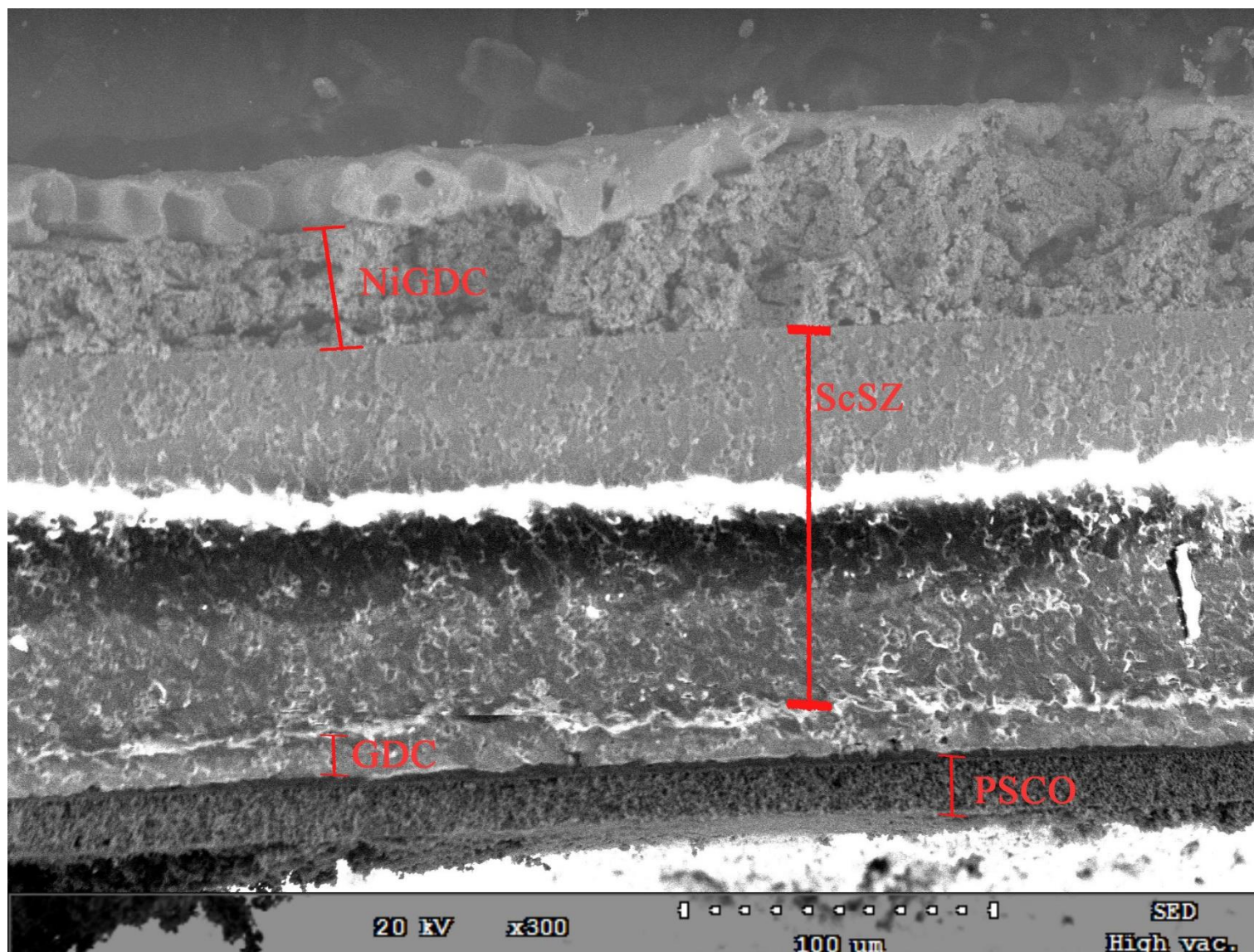


Joonis 6. Elektrolüüt kandva ühikraku valmistamisel kasutatud vesinikelektroodi termilise töötamise programm.

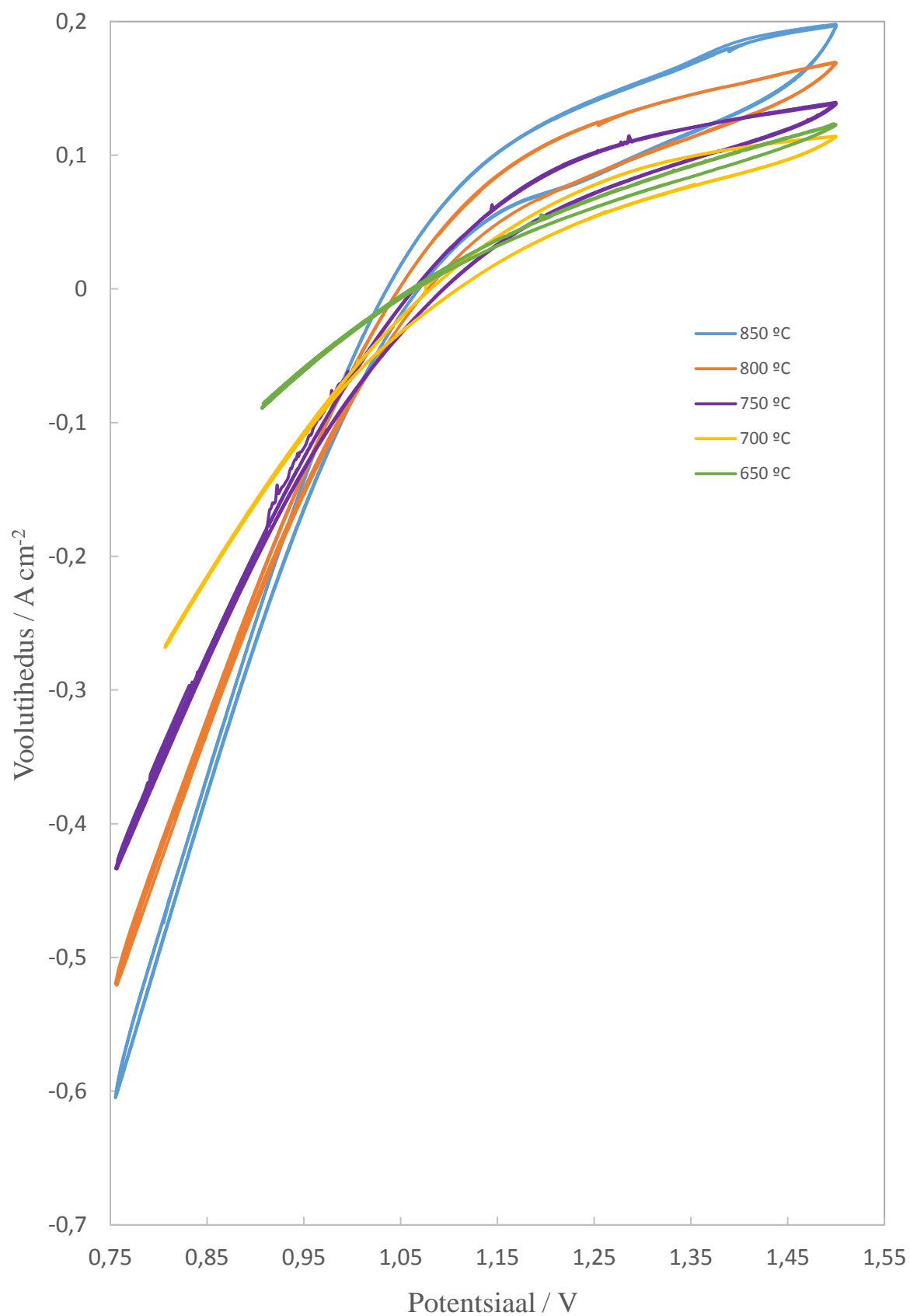


Joonis 7. Elektroodkandva ühikraku ristlõige. Pilt on tehtud skanneeriva elektronmikroskoobiga.

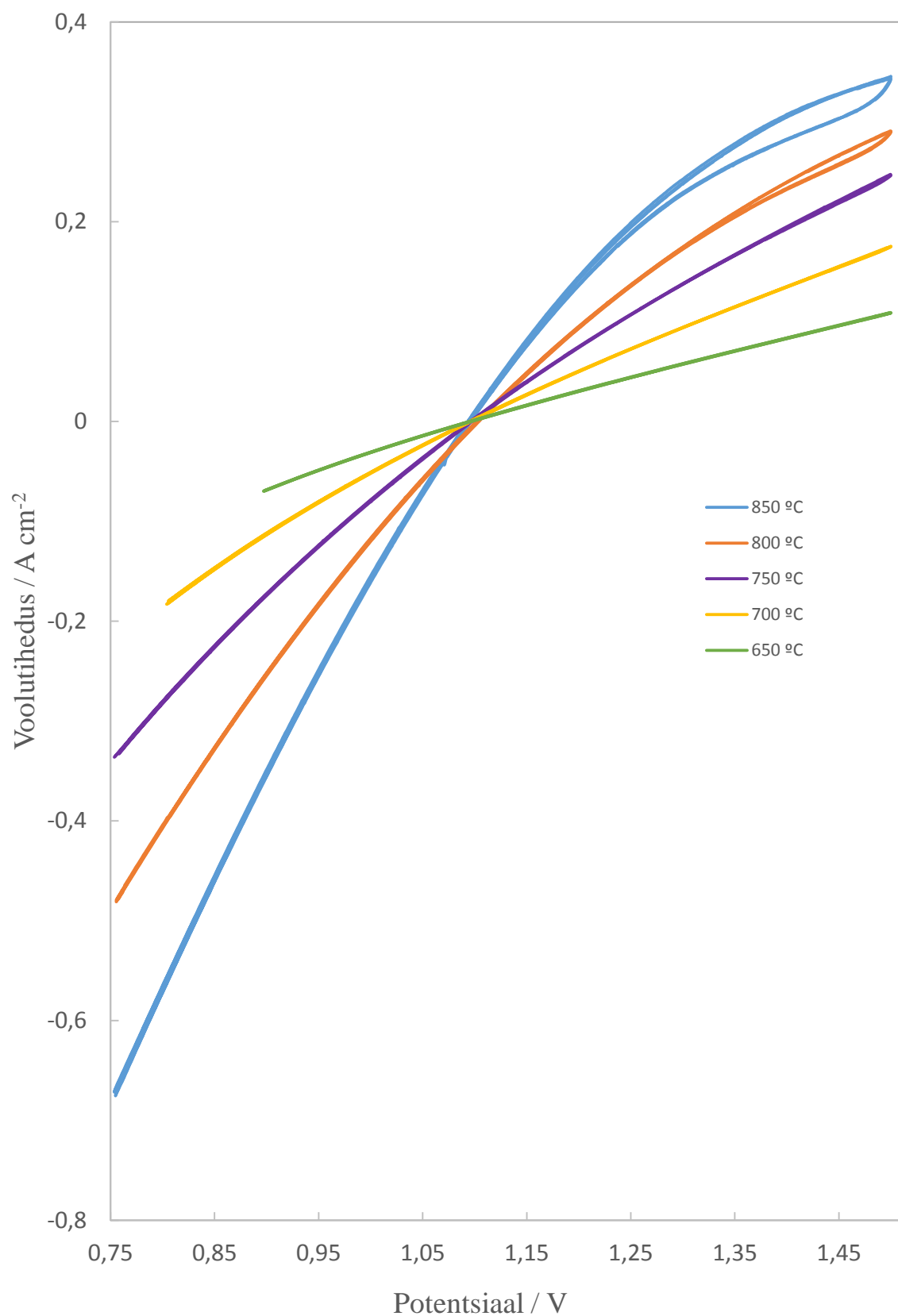




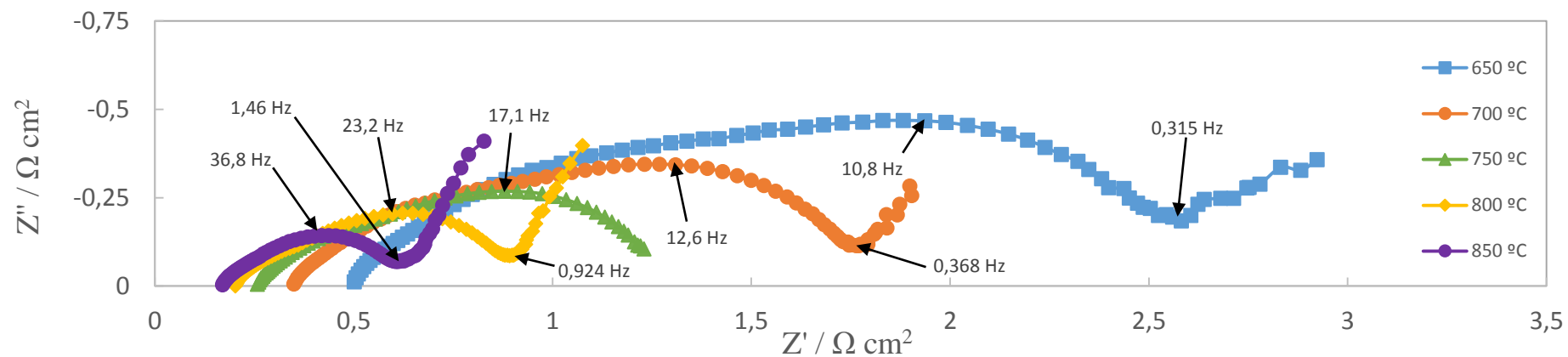
Joonis 8. Elektrolüüt kandva ühikraku ristlõige. Pilt tehtud skanneeriva elektronmikroskoobiga.



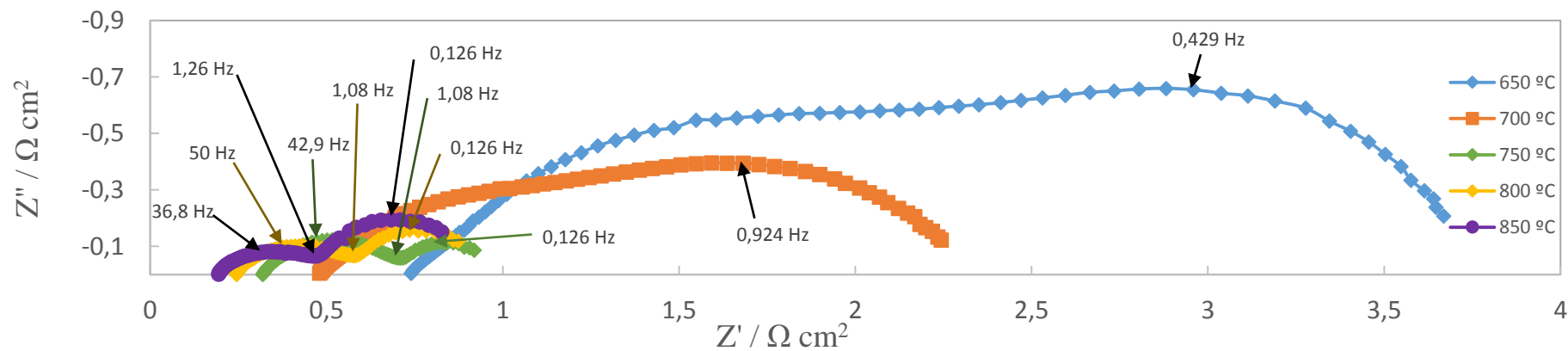
Joonis 9. Elektroodkandva ühikraku voolutiheduse sõltuvus rakupotentsiaalist erinevatel temperatuuridel (näidatud joonisel). Toitegaas koosnes 3% veest ning 97% vesinikust.



Joonis 10. Elektrolüütikandva ühikraku voolutiheduse sõltuvus rakupotentsiaalist erinevatel temperatuuridel (näidatud joonisel). Toitegaas koosnes 3% veest ning 97% vesinikust.

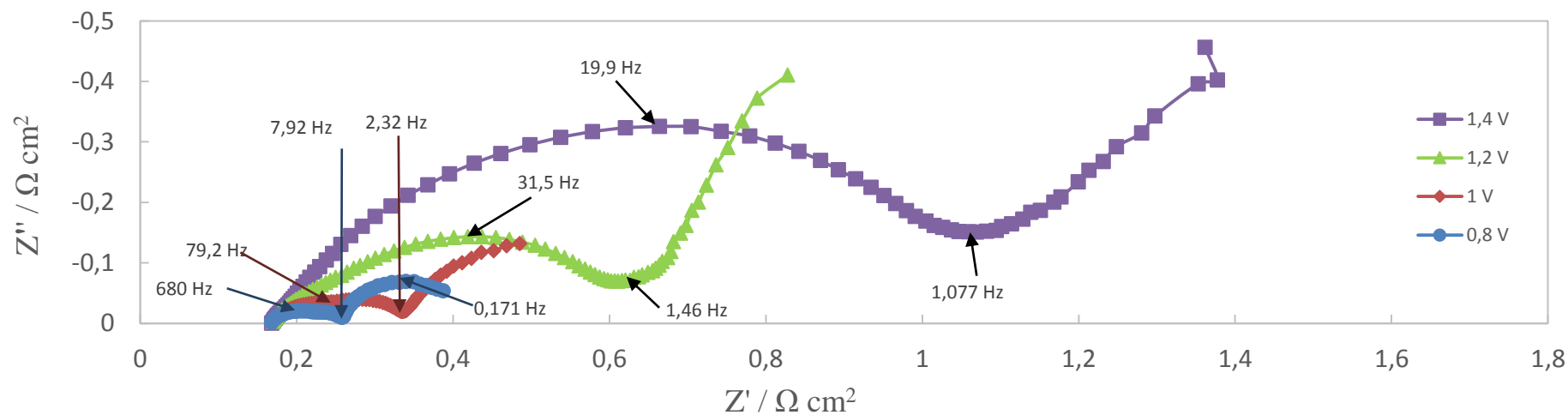


Joonis 11. Elektrodokandval ühikrakul mõõdetud Nyquisti graafikud erinevatel temperatuuridel. Spektrid mõõdeti konstantsel potentsiaalil 1,2 V ning toitegaasis oli 3% H<sub>2</sub>O ja 97% H<sub>2</sub>.

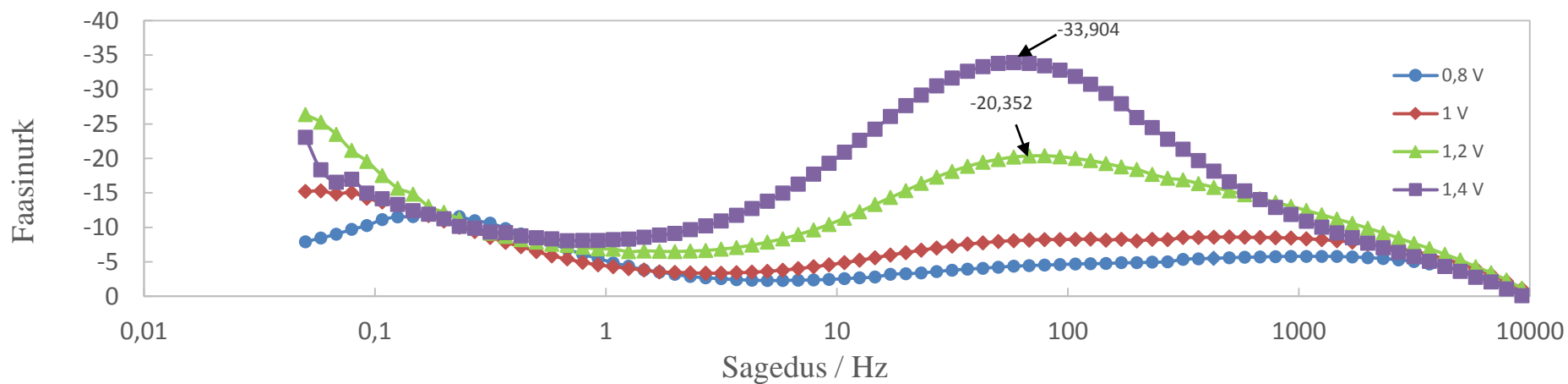


Joonis 12. Elektrolüütikandval ühikrakul mõõdetud Nyquisti graafikud erinevatel temperatuuridel. Spektrid mõõdeti konstantsel potentsiaalil 1,2 V ning toitegaasis oli 3% H<sub>2</sub>O ja 97% H<sub>2</sub>

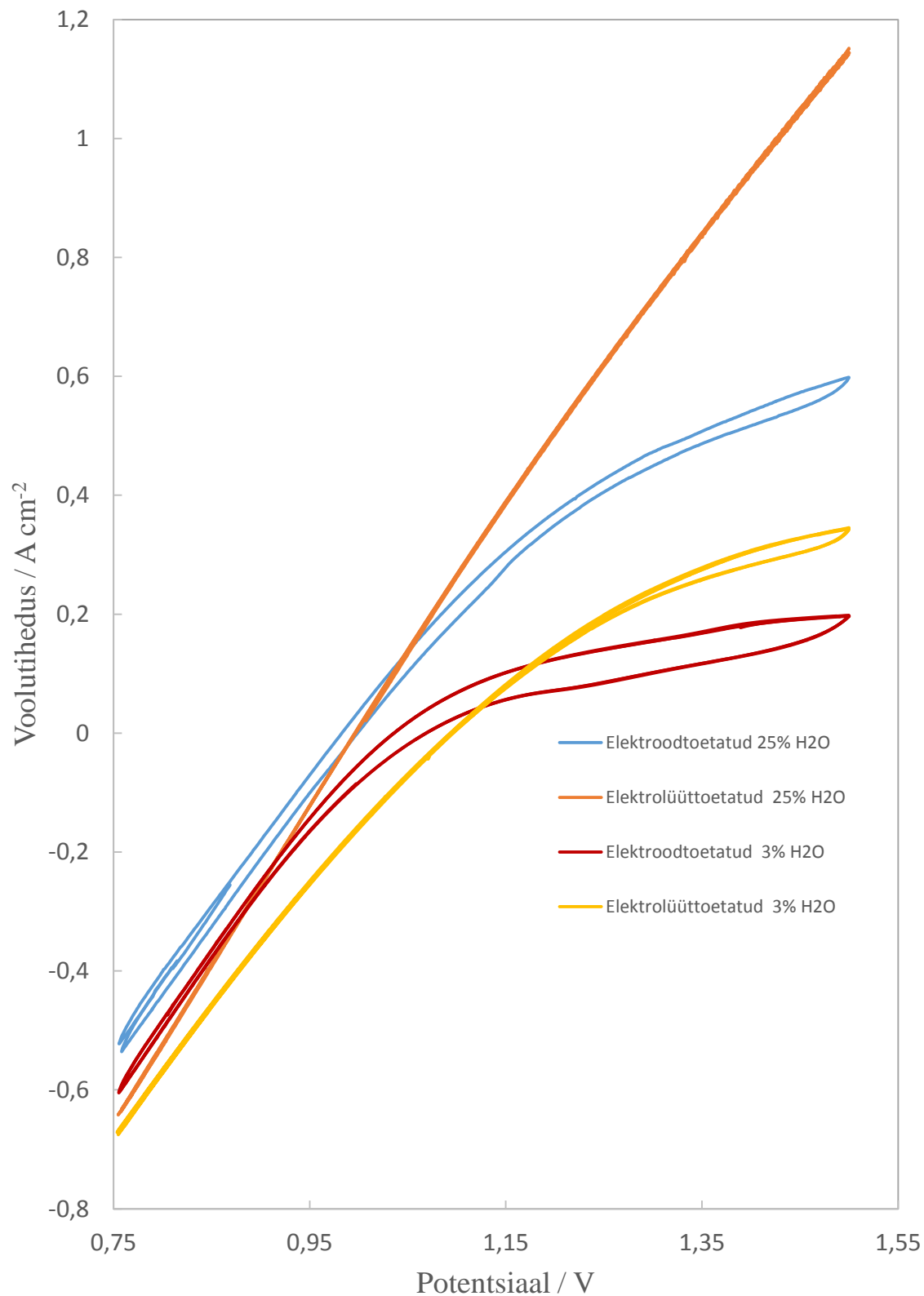




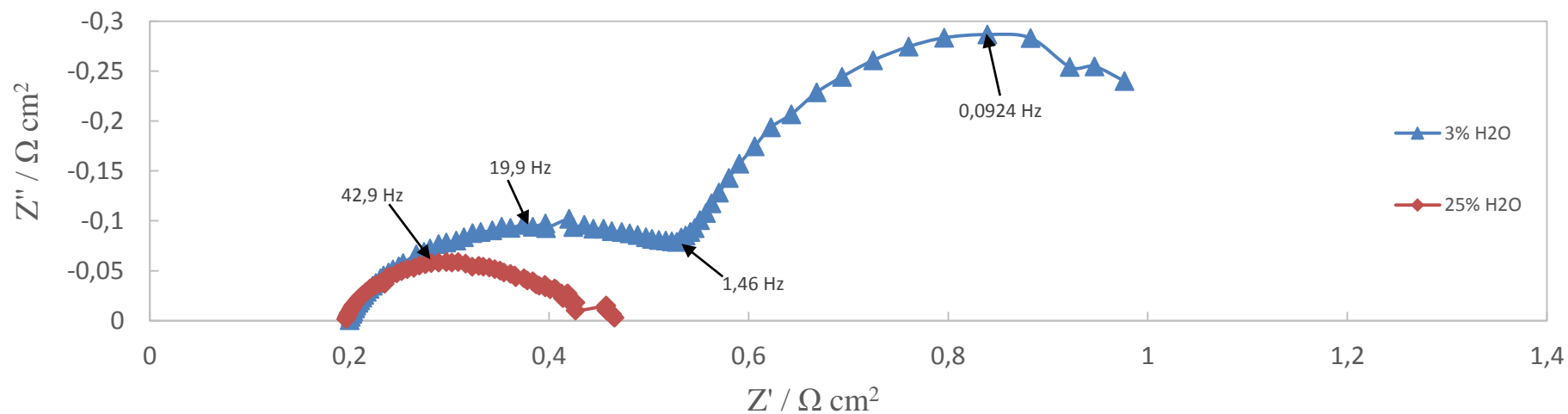
Joonis 13. Elektroodkandva ühikraku Nyquisti graafikud, mõõdetud töötemperatuuril 850 °C ning 3% veesisaldusega toitegaasiga.



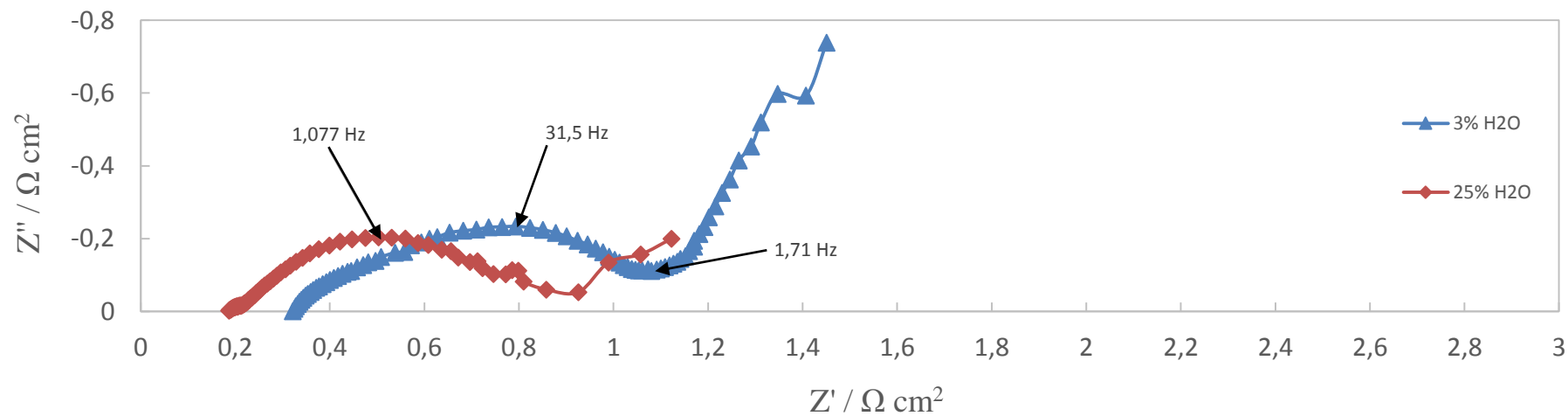
Joonis 14. Elektroodkandva ühikrakul mõõdetud Bode graafikud. Töötemperatuur oli 850 °C ning toitegaasis oli vee osakaal 3 %.



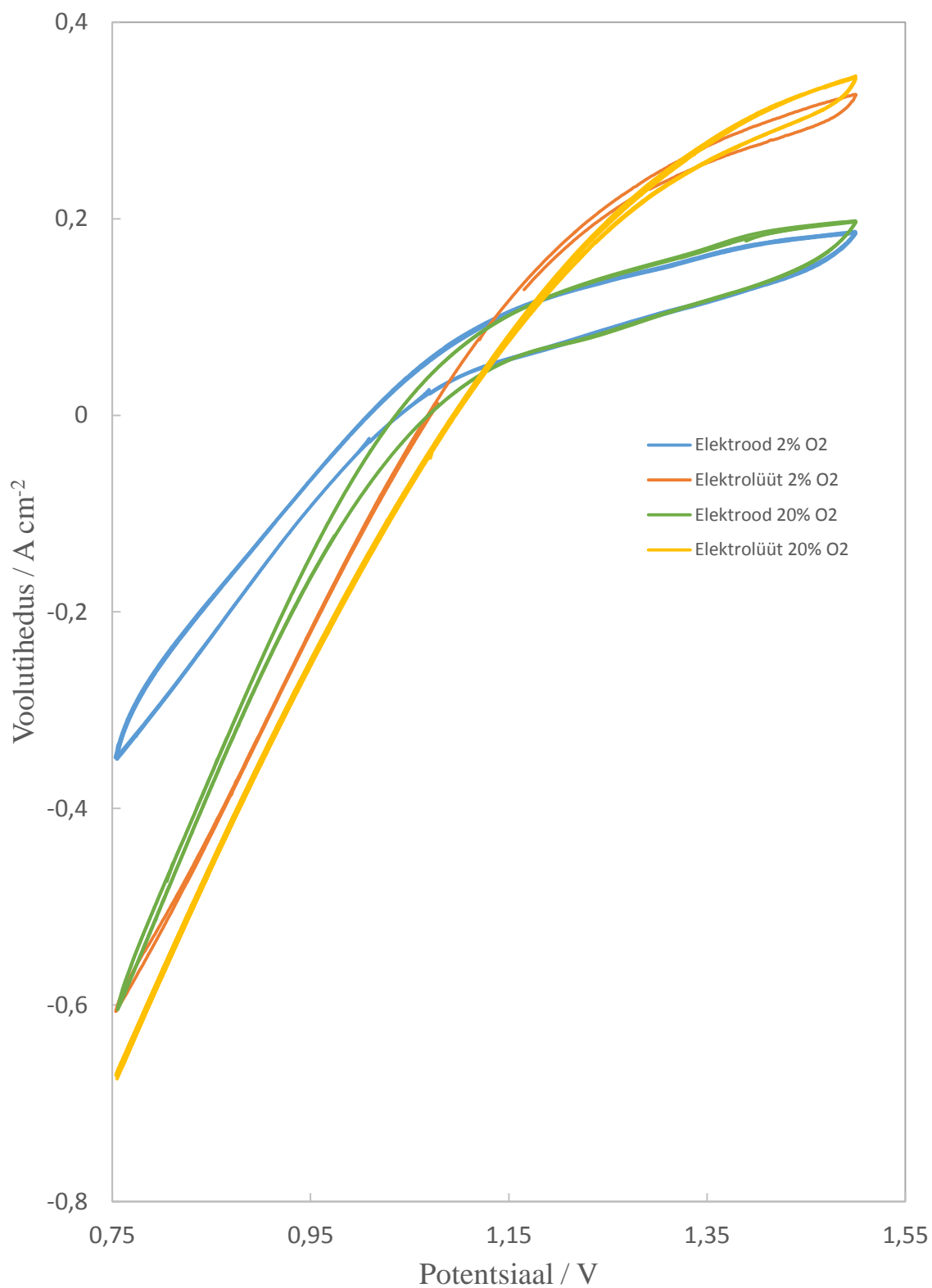
Joonis 15. Voltamperogrammid erinevate ühikraku struktuuridega ja vee osakaaluga toitegaasis. Töötemperatuur oli mõõtmiste ajal 850 °C.



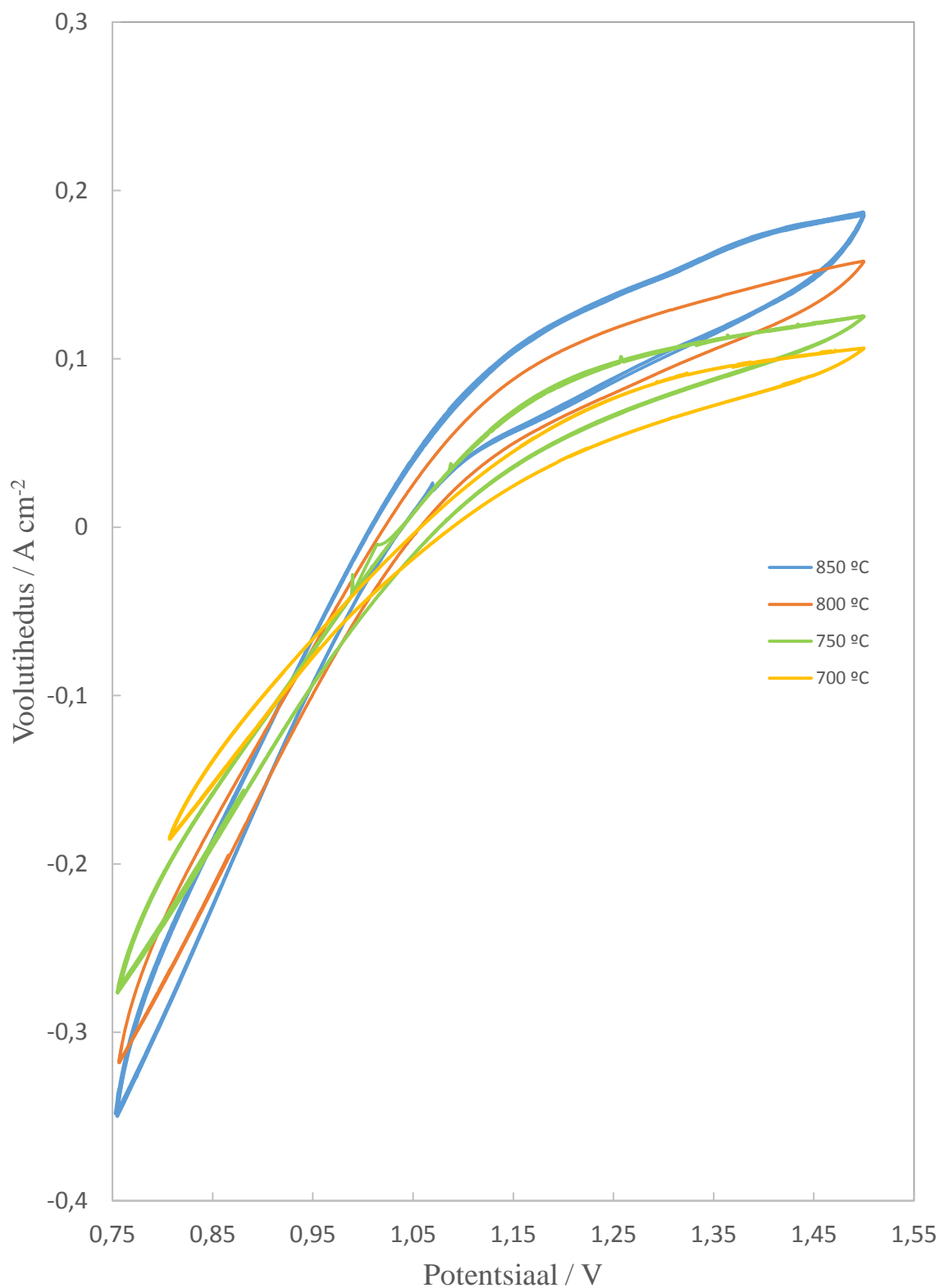
Joonis 16. Elektrolüütandva ühikraku Nyquisti graafikud mõõdetud vooluga 0,1 A ning temperatuuril 850 °C.



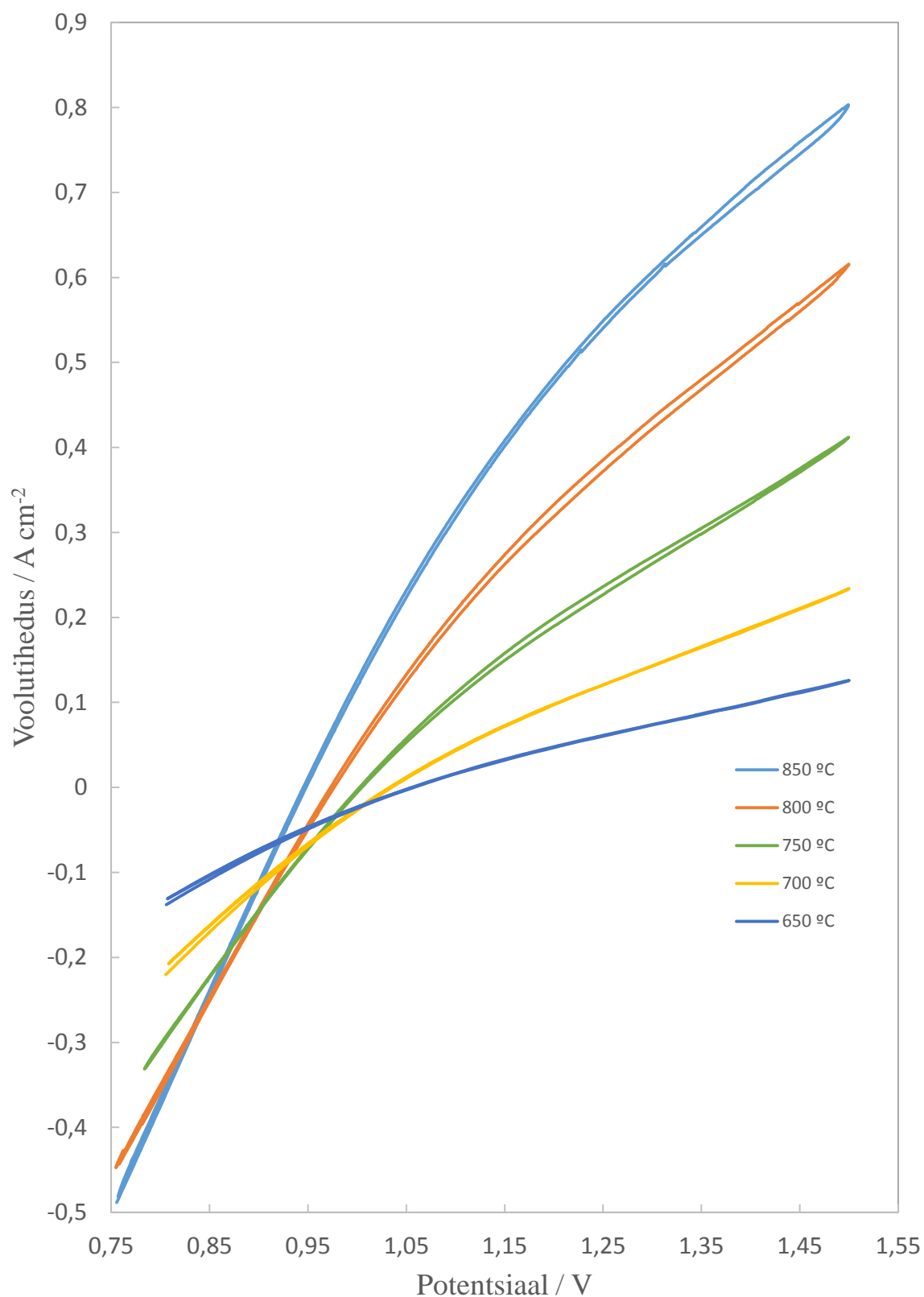
Joonis 17. Elektrodandva ühikraku Nyquisti graafikud mõõdetud vooluga 0,05 A ning temperatuuril 850 °C.



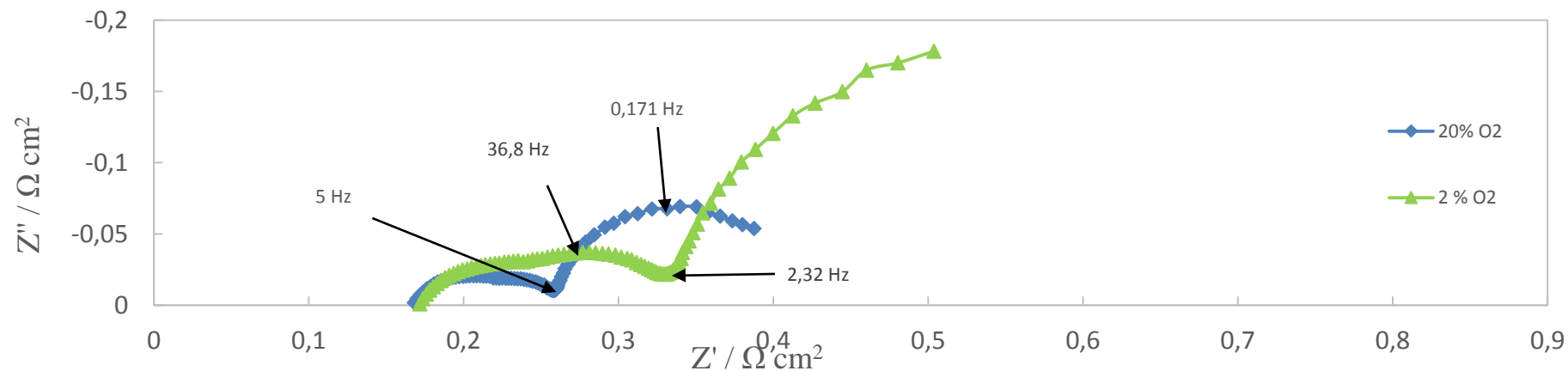
Joonis 18. Elektrolüütikandva ja elektroodkandva ühikraku voltamperogrammid kahe erineva hapniku osakaalu korral O<sub>2</sub> elektroodil. Töötemperatuur oli 850 °C ning toitegaasis koostis 3% H<sub>2</sub>O ja 97% H<sub>2</sub>.



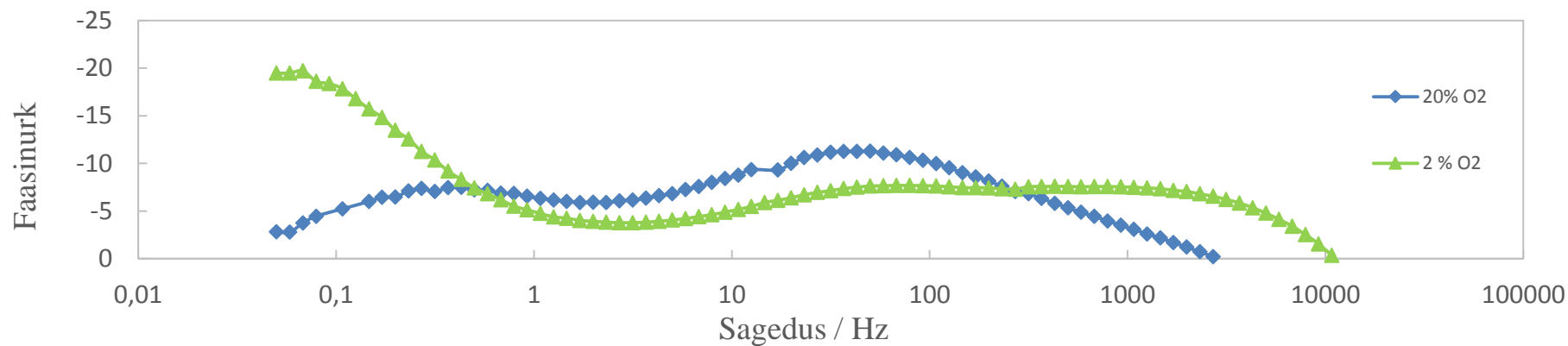
Joonis 19. Elektroodkandva ühikraku tsüklilised voltamperogrammid erinevatel temperatuuridel (toodud joonisel). Vesinikelektroodil oli toitegaas koostisega 3% H<sub>2</sub>O ja 97% H<sub>2</sub> ning hapnikielektroodil koostisega 2 % O<sub>2</sub> ja 98% N<sub>2</sub>.



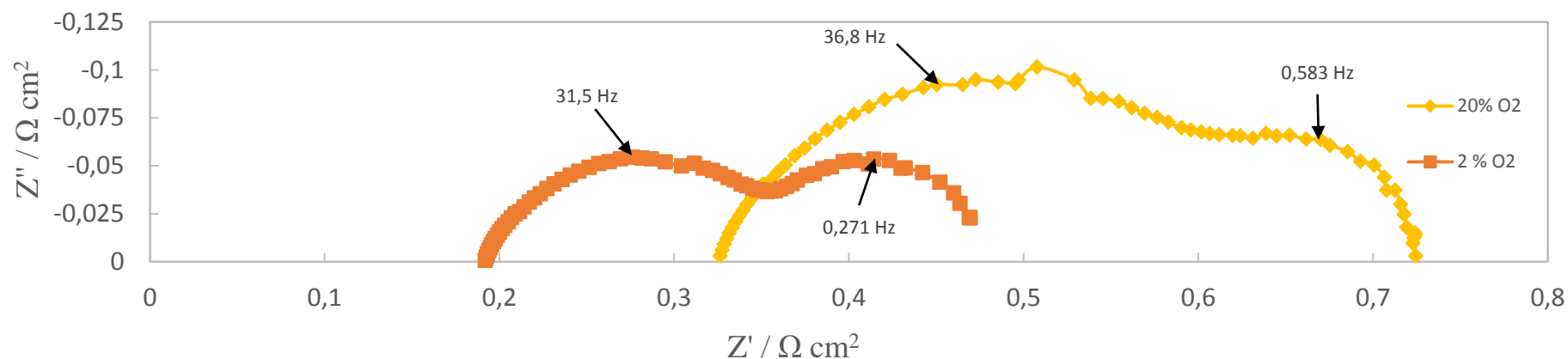
Joonis 20. Elektroodkandva ühikraku tsüklilised voltamperogrammid CO<sub>2</sub> sisaldava toitegaasiga erinevatel temperatuuridel (Toodud joonisel). Toitegaasi koostis oli 48,5% H<sub>2</sub>, 48,5% CO<sub>2</sub> ning 3% H<sub>2</sub>O.



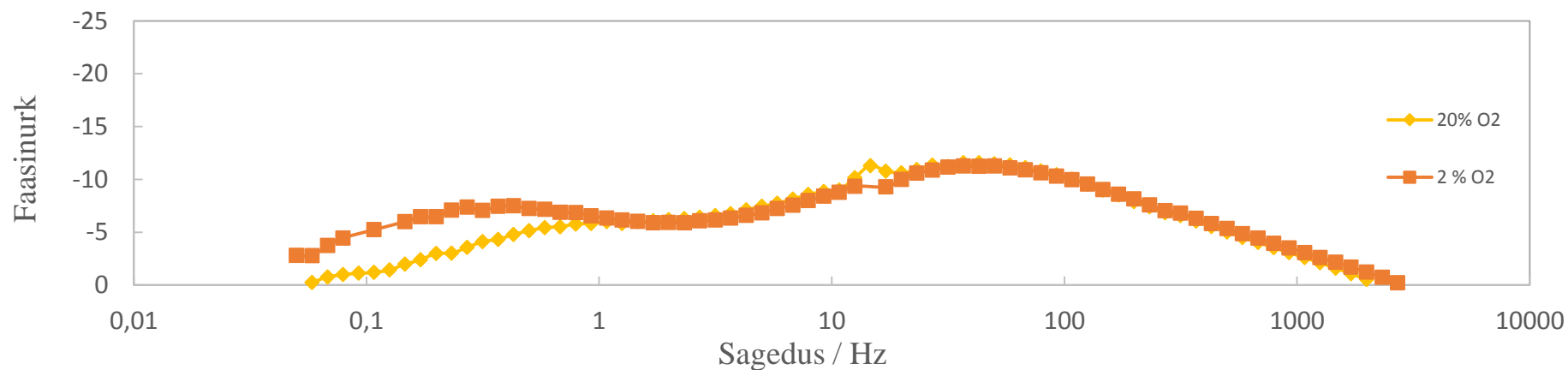
Joonis 21. Elektroodkandva ühikraku Nyquisti graafikud erinevatel hapniku osarõhkudel hapnikelektroodil (toodud joonisel). Töötemperatuur oli 850 °C ning toitegaasi koostis 3% $\text{H}_2\text{O}$  ja 97% $\text{H}_2$ . Mõõtmised teostati potentsiaalil 0,8V.



Joonis 22. Elektroodkandva ühikraku Bode graafikud erinevatel hapniku osarõhkudel hapnikelektroodil (toodud joonisel). Töötemperatuur oli 850 °C ning toitegaasi koostis 3% $\text{H}_2\text{O}$  ja 97% $\text{H}_2$ . Mõõtmised teostati potentsiaalil 0,8V.



Joonis 23. Elektrolüüt kandva ühikraku Nyquisti graafikud erinevatel hapniku osarõhkudel hapnikelektroodil. Töötemperatuur oli 850 °C ning toitegaasi koostis 3% H<sub>2</sub>O ja 97% H<sub>2</sub>. Mõõtmised teostati potentsiaalil 0,8V.



Joonis 24. Elektrood kandva ühikraku Bode graafikud erinevatel hapniku osarõhkudel hapnikelektroodil. Töötemperatuur oli 850 °C ning toitegaasi koostis 3% H<sub>2</sub>O ja 97% H<sub>2</sub>. Mõõtmised teostati potentsiaalil 0,8V.



## 9.2 Tabelid

Tabel 1. Elektroodkandva ühikraku elektroodi- elektrolüütsüsteemi ühine termilise töötamise programm.

Temperatuurivahemik	Temperatuuri tõstmiskiirus	Temperatuuri hoidmise aeg
25 – 80 °C	1 K/min	2 tundi
80 – 150 °C	1 K/min	0 tundi
150 – 250 °C	0,5 K/min	0 tundi
250 – 380 °C	0,2 K/min	1 tundi
380 – 800 °C	4 K/min	3 tundi
800 – 1300 °C	5 K/min	30 tundi
1300 – 1000 °C	0,5 K/min	0 tundi
1000 – 25 °C	1,5 K/min	0 tundi

Tabel 2. Hapnikelektroodi ja elektrolüüdi vahelise GDC kihi termilise töötamise programm.

Temperatuurivahemik	Temperatuuri tõstmiskiirus	Temperatuuri hoidmise aeg
25 – 200 °C	1 K/min	1 tundi
200 – 1000 °C	2,5 K/min	0 tundi
1000 – 1300 °C	4 K/min	15 tundi
1300 – 25 °C	2,5 K/min	0 tundi

Tabel 3. PSCO elektroodi termilise töötamise programm.

Temperatuurivahemik	Temperatuuri tõstmiskiirus	Temperatuuri hoidmise aeg
25 – 80 °C	1 K/min	1 tundi
80 – 200 °C	1 K/min	1 tundi
200 – 800 °C	2,5 K/min	0 tundi
800 – 1100 °C	5 K/min	3 tundi
1100 – 25 °C	2,5 K/min	0 tundi

Tabel 5. Elektrolüüt kandva Ni-GDC vesinikelektroodi termilise töötamise programm.

Temperatuurivahemik	Temperatuuri tõstmiskiirus	Temperatuuri hoidmise aeg
25 – 80 °C	1 K/min	2 tundi
80 – 150 °C	1 K/min	0 tundi
150 – 250 °C	0,5 K/min	0 tundi
250 – 380 °C	0,2 K/min	1 tundi
380 – 700 °C	3 K/min	5 tundi
700 – 1300 °C	5 K/min	5 tundi
1300 – 1000 °C	0,5 K/min	0 tundi
1000 – 25 °C	1,5 K/min	0 tundi

Tabel 6. Gaasisegude koostised.

Gaasisegu nr.	Vesinikelektroodi gaas	Hapnikelektroodi gaas
Gaasisegu 1	97% H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub>
Gaasisegu 2	75% H <sub>2</sub> , 25% H <sub>2</sub> O	80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub>
Gaasisegu 3	51% H <sub>2</sub> , 49% H <sub>2</sub> O	80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub>
Gaasisegu 4	100% CO <sub>2</sub>	80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub>
Gaasisegu 5	50% CO <sub>2</sub> , 50% CO	80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub>
Gaasisegu 6	75% H <sub>2</sub> , 24% H <sub>2</sub> O	98% N <sub>2</sub> , 2% O <sub>2</sub>
Gaasisegu 7	97% H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	98% N <sub>2</sub> , 2% O <sub>2</sub>
Gaasisegu 8	48,5% H <sub>2</sub> , 48,5% CO <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub>

**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Fredely Trukk,  
( autori nimi )

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
Kõrgtemperatuurne  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2\text{O}$  elektrolüüs  
 $\text{Ni}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  elektroodidel  
( lõputöö pealkiri )

mille juhendaja on Gunnar Murk, Headi Tamm,  
( juhendaja nimi )

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus/Tallinnas/Narvas/Pärnus/Viljandis, **pp.kk.aaaa**

Tartu 30.05.14